Revue générale des Sciences

pures et appliquées

et Bulletin de l'Association Française

pour l'Avancement des Sciences

TOME LXII Mars-Avril 1955 N^os 3-4

CHRONIQUE ET CORRESPONDANCE

Jean CHAZY

1882-1955

Le 9 mars 1955 est décédé Jean Chazy, membre de l'Académie des Sciences et du Bureau des Longitudes, professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Paris et à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures.

Mathématicien et Astronome, Jean Chazy a non seulement contribué au développement de la théorie des équations différentielles et de la mécanique céleste mais aussi, comme professeur, il a initié et guidé de très nombreuses générations d'étudiants dans l'étude de la mécanique rationnelle et de la mécanique céleste.

Jean-François Chazy est né le 15 août 1882, à Villefranche-sur-Saône. Premier prix de mathématiques au Concours général de 1902, élève à l'Ecole Normale Supérieure, agrégé de mathématiques en 1905, il prépare sous la direction de Paul Painlevé une thèse de Doctorat ès Sciences soutenue en 1910 « Sur les équations différentielles du troisième ordre et d'ordre supérieur dont l'intégrale générale à ses points critiques fixes ». L'importance et l'originalité des résultats obtenus lui faisait décerner en 1912, par l'Académie des Sciences, le Grand prix des sciences mathématiques sur un rapport très élogieux de Paul Painlevé, maître de conférences à Grenoble,

puis à Lille, Jean Chazy est mobilisé aux armées pendant la première guerre mondiale et reçoit la Croix de guerre avec la citation : « Officier savant et courageux. A donné avec une exactitude remarquable et dès les premiers coups la position de la pièce à très longue portée qui tira sur Paris en mai et juin 1918 ».

A son retour à Lille en 1919, il est nommé dans la chaire de Calcul différentiel et intégral et à partir de 1925 enseigne à Paris, suppléant de Paul Painlevé dans la chaire de mécanique analytique et mécanique céleste et de Paul Montel en mécanique rationnelle. Il occupe successivement ces deux chaires, succédant à Paul Montel en 1934 et à Gaston Julia en 1941. Elu à l'Académie des Sciences dans la Section d'Astronomie en 1937, il est nommé directeur du Bureau des Longitudes en 1952, succédant à Elie Cartan.

Jusqu'à sa retraite en 1953, Jean Chazy développe ses enseignements. Son « Cours de Mécanique rationnelle », publié en 1933, a servi de guide à des milliers d'étudiants. Son cours de mécanique céleste a été publié en 1953 dans la collection « Euclide », sous le titre « Mécanique céleste. Equations canoniques et variations des constantes ».

La plus grande partie de l'œuvre de Jean Chazy se rapporte à la mécanique céleste et à l'étude du mouvement des planètes. Etudiant les trajectoires du problème des trois corps, J. Chazy en combinant les méthodes de Sundman et celles de Poincaré a notamment obtenu une classification qualitative des trajectoires du problème des trois corps en sept classes distinctes, et son mémoire de 1922 « Sur l'allure du mouvement dans le problème des trois corps quand le temps croît indéfiniment » a renouvelé l'un des chapitres parmi les plus importants et les plus difficiles de la mécanique céleste.

Jean Chazy a également étudié les problèmes difficiles posés par la théorie de la relativité générale à la mécanique céleste. Il a notamment par une méthode simple et élégante déterminé le ds^2 correspondant au champ de gravitation d'un système de deux masses fixes, et dans un ouvrage fondamental : « La Théorie de la relativité et la Mécanique céleste » (T. I, 1928, T. II, 1930) analysé et discuté les problèmes de mécanique céleste qui ont conduit aux vérifications astronomiques de la théorie de la relativité généralisée.

Par ses travaux et les prolongements que les mathématiciens leur ont donnés, par son enseignement, Jean Chazy figure à la suite de Henri Poincaré parmi les grands maîtres de la mécanique céleste française.

G. Petiau.

Georges VALIRON

1884-1955

Quelques jours après Jean Chazy, Georges Valiron disparaît, après une longue et cruelle maladie, au grand détriment de l'Ecole mathématique française.

Né à Lyon en 1884, élève à l'Ecole Normale Supérieure de 1905 à 1908, Georges Valiron anime les classes de Lycée pendant quatre ans, avec ce talent dont ses cours et ses livres porteront toujours l'empreinte. Le savant qui s'annonçait au sortir de la rue d'Ulm par des articles écrits aux rares heures disponibles, s'affirme dès 1914 par sa thèse de doctorat, puis en l'appoint que, mobilisé, il apporte aux recherches de balistique et aussi bien, en cette œuvre très vite remarquée, où l'on mesure à l'aurore du Mémorial des Sciences Mathématiques (1925) ses connaissances et ses gains en terrain déjà fouillé ; cela, dans la théorie des fonctions entières et des fonctions méromorphes où, à la suite des travaux de Picard, Borel, Hadamard, puis de Montel et de Julia, il précise maint résultat, simplifie les méthodes, ouvre à plusieurs reprises des voies nouvelles. Son talent ramifié s'exerce aussi bien dans le champ difficile de la géométrie qualitative, pour affiner l'étude des tangentes aux courbes et des plans tangents aux surfaces sous hypothèses très générales. C'est pourquoi, en 1929, alors titulaire depuis 10 ans en Calcul différentiel et intégral à Strasbourg, il y est appelé à la chaire d'Analyse supérieure. A partir de 1931, c'est Paris qui devient le théâtre de son activité intense, qui va surtout se partager entre la Faculté des Sciences, l'Ecole Normale et l'Ecole Polytechnique, pour le plus grand bien de chacune : car, avec sa culture mathématique, à laquelle rien n'échappe, il mesure avec une rare perspicacité ce qui peut être demandé à toutes catégories d'élèves. Directeur de recherches incomparable, dont beaucoup de mathématiciens en vedette ont été les disciples, il a, par ailleurs, toujours fait preuve d'une grande modération au niveau de la licence. Georges Valiron a maintes fois répondu aux appels de l'étranger, dans l'ancien et le nouveau continent. Et avec juste raison, Henri Lebesgue voyait en lui, pour l'Institut (dont il fut cinq fois un lauréat très insigne) un candidat de choix. L'œuvre qu'il laisse est trop vaste pour en donner une idée rapide. On ne saurait cependant passer sous silence ses contributions à la théorie des équations différentielles linéaires d'ordre infini. Ses deux livres, devenus classiques, sur l'analyse (*Théorie des fonctions ; Equations fonctionnelles*)

enseignent cette science difficile avec des vues réalistes et le souci constant de montrer l'efficacité de ses méthodes par des retours à la théorie des nombres en général, des nombres premiers en particulier, par l'entremise des séries de Dirichlet auxquelles a été aussi consacré par lui un fascicule du Mémorial.

Son idéal mathématique s'explicite nettement dans sa notice de 1952. Devant la crise actuelle, qui oppose aux intuitionistes les partisans de la conception axiomatique, issue de la géométrie grecque, il opte pour cette dernière, en déconseillant l'isolement dans l'abstrait. L'expérience et ses apports ne doivent jamais être perdus de vue : c'est dans l'espace cartésien que se rapprocheront les conceptions du mathématicien et du physicien, mais pour éviter toute confusion regrettable, il rappelle la distance qui sépare en particulier le *discontinu précis* du géomètre et le *discontinu incertain* du physicien. D'ailleurs très sobre en ce genre d'appréciations, il a donné libre cours à son talent mathématique, d'une efficacité si riche, pour le grand bien de la science.

G. Bouligand.

PERSPECTIVES MATHÉMATIQUES

par Georges BOULIGAND

Je ne fais ici que grouper des livres récents, mais insignes.
Leur tendance ? Synthétique, le plus souvent.
Leur influence ? Certaine, bien au-delà du plan didactique.

A travers l'ensemble, on perçoit une décantation heureuse, une réplique des livres de Georges Bruhat qui organisèrent, voilà environ un quart de siècle, les assises de la Physique.

Entre autres, un auteur se signale par le prix qu'il accorde à la *pensée interrogative* et *prospective*, capable de renouveler la mathématique, dont le moteur est l'*élément problème*. Cela se lit, à travers des lignes très riches !

Et pour finir, les conclusions d'ordre pratique à l'usage des tout jeunes !

* * *

Depuis une dizaine d'années, voire davantage, le jeu mathématique s'est fortement déplacé, en recherchant des objectifs de plus en plus proches des questions de principe. Aujourd'hui apparaît, d'ores et déjà constitué, un enseignement favorable à cette évolution. La première partie de la présente esquisse se propose d'en donner quelques témoignages.

Avant la première guerre mondiale, et spécialement en France, il semblait naturel de développer surtout les théories de l'analyse, synthétisées dans les grands traités d'alors et ramifiées en des monographies propices aux recherches. Cela soutenait au mieux les efforts vers la Physique mathématique. Par un large retour, cette dernière livrait de nouveaux problèmes et types d'équations, et parfois même suggérait des méthodes. Mais, pour ce qui touche à l'analyse fonctionnelle et notamment aux équations intégrales, en des pays plus attentifs aux incidences de nature algébrique, les progrès furent plus spontanés. Ainsi, l'algèbre vit-elle un peu partout, à partir de 1920, son prestige renforcé. D'ailleurs, les *opérateurs* que l'on itérait à des fins d'approximations successives et dont Heaviside avait, un des premiers, mesuré la fécondité dans le *champ linéaire*, ne voisinaient-ils pas avec ces *transformations* qui vitalisent la géométrie ? N'avait-on pas vu, après Galois, après Sophus Lie, que les *groupes* ont un rôle capital, par le mécanisme opératoire propre à chacun d'eux ? A une organisation où tout cela, en la cité mathématique, s'ouvrait enfin, aux visiteurs après des routes fort longues, n'allait-on pas choisir un autre aménagement ? Il survint d'emblée quand, après les recherches profondes sur la logique (Boole, Schröder) liées aux opérations

formelles sur les ensembles, et ainsi, à ce que l'on nomme désormais les *treillis* (ou en anglais : *lattices*), on situa mieux ce qui s'était fait depuis KUMMER et DEDEKIND pour édifier la théorie des *nombres algébriques*, en désignant ainsi les zéros des polynômes $f(x)$ à coefficients entiers. Les notions d'*anneau*, de *corps*, d'*idéal*, jusqu'alors réservées à cette seule intention, apparurent au même titre que le *groupe* dont elles dépendent, avec leur pleine efficacité. D'où, au sein de la Mathématique, une révolution qui, soudain, mettait aux places centrales des notions n'ayant eu jusqu'alors qu'un pouvoir limité. Ce que l'on sanctionna en décorant lesdites notions du nom de *structures algébriques fondamentales*. Dans ce retournement des choses, la logique a eu vraiment un rôle essentiel. Sous l'influence du formulaire de PEANO, on voit paraître à Genève, en 1900, dans le tome I de l'*Enseignement mathématique* un substantiel article de BURALI-FORTI, intitulé : *Sur l'égalité et sur l'introduction des éléments dérivés dans la Science.*

On y voyait le rôle capital des *relations d'équivalence*, c'est-à-dire des relations binaires à la fois réflexives, symétriques et transitives. Un climat nouveau existe donc déjà, confirmé au tome VIII (1906) de la même collection par une note de COMBEBIAC :

Sur les éléments de la théorie des ensembles ordonnés.

La détermination générale d'une relation entre deux éléments d'un ensemble F par prélèvement sur l'ensemble des couples extraits de F est déjà, pour le moins, dans les *Principia Mathematica* de Whitehead et RUSSELL, tome I, 1910 ; volume dont on se fait une idée par l'*Introduction à la Philosophie mathématique* de RUSSELL (Payot, 1928). Ce courant de pensée ensembliste allait imposer l'idée générale d'*opération* sous la forme suivante : A, B, C étant trois ensembles donnés, on déduit de tout couple *a*, *b*, dont le premier terme provient de A et le second de B, un élément *c* de C. Si B et C sont identiques à A, on obtient un type privilégié d'opération, défini par une loi de *composition interne*, et A est appelé un *groupoïde* par ORE et HAUSSMANN (*Amer. Journ. of Math.*, t. 49, 1937, p. 983). Le recours à des concepts d'une telle généralité révèle un état d'esprit marquant l'aboutissement de beaucoup d'efforts. Pour un historique plus complet, il faudrait citer beaucoup de noms, comme on le voit par le livre *Lattice Theory* de GARRETT-BIRKHOFF et par celui que nous allons maintenant relater.

Paul DUBREIL. — *Algèbre.* Tome I : « Equivalences, opérations, groupes, anneaux et corps », fasc. XX des *Cah. Sc. Julia.* Deuxième édition augmentée, 467 p. Gauthier-Villars, Paris, 1954. Prix : 3.900 francs.

La première édition, qui a pris place dans l'outillage courant des mathématiciens de langue française, a été rapidement épuisée et l'auteur en a profité pour l'enrichir. Comme le titre l'indique, le présent tome I traite des lois de composition interne. Rappelons la place qu'il donne, dès le départ, aux relations en général, et à celles d'équivalence en particulier. Chose heureuse, si l'on note, avec l'Auteur, que les relations d'équivalence clarifient l'exposé des extensions successives de la notion de nombre (cf. *Conf. Pal. Déc.*, A, n° 194). A partir de la suite (1, 2, ... , *n*, ...), on introduit alors l'anneau des entiers, positifs ou nuls : d'où un groupe commutatif quant à l'addition ; passant au corps des rationnels, on en installe un second G', quant à la multiplication. On voit chaque fois se poser un problème d'immersion dans

un groupe commutatif, restreint autant que possible. Et la généralité de la méthode lui permet de dominer d'emblée, outre la théorie des réels, avec recours aux suites de CAUCHY, bien d'autres questions classiques, se rapportant par exemple à la divisibilité en théorie des nombres comme en théorie des polynômes. Mais, plus encore, les relations d'équivalence synthétisent avec une force particulière l'étude des sous-ensembles des structures algébriques fondamentales s'offrant de la manière à la fois la plus naturelle et la plus fréquente. Et c'est ce qui donne ici tant de dynamisme aux chapitres successifs où interviennent, avec les propriétés des sous-groupes, celles des idéaux que l'on distingue au sein des anneaux ou des corps.

L'addition de 150 pages environ au texte primitif en élève le niveau sans en changer l'esprit. Une large place a été faite aux ensembles partiellement ordonnés, parmi lesquels, les *treillis*, et aux relations de leur théorie avec celle des groupes et celle des anneaux. Ont été, par ailleurs, introduits divers thèmes dont les suivants : applications multiformes et correspondances de GALOIS ; propriétés d'inversion d'une opération, avec appui demandé à la théorie de la résiduation ; propriétés de décomposition d'un demi-groupe commutatif avec élément-unité. Ayant tiré parti de ces dernières pour représenter un idéal d'un anneau nœthérien comme intersection d'idéaux primaires, on obtient, comme application géométrique, le théorème de NOETHER sur l'intersection de deux courbes algébriques planes. Sans épuiser la liste des innovations, signalons les trois notes finales, dont la première montre en particulier la coexistence des propriétés, assez nombreuses, permettant de caractériser les ensembles finis, dont la seconde s'attache à la notion d'ensemble discret sans dernier élément, et dont la dernière, consacrée à l'axiome de choix, a été complétée par quelques pages sur le théorème de ZORN, les conditions de HAUSDORFF et de TUCKEY.

Enfin, des exercices ont été ajoutés. Avec le livre ainsi constitué et le tome II, qui traitera des groupes avec opérateurs, de l'algèbre linéaire et de la théorie de GALOIS, sera constituée une base des plus importantes pour l'enseignement et la recherche : base d'ailleurs étoffée par l'exposé autonome sur les treillis (M. L. DUBREIL-JACOTIN, L. LESIEUR et R. CROISOT, au fasc. XXI des *Cah. Julia*), et sans préjudices d'autres textes analogues.

Ce beau livre vient de nous confirmer, en particulier par ses notes finales, l'union étroite qui existe entre l'Algèbre et la Théorie des ensembles, et par là même, l'analyse des principes de la Mathématique. Ceci nous amène, d'une manière toute naturelle, à jeter les regards vers un autre ouvrage où prédominent les soucis d'ordre logique.

E. W. BETH. — *Les fondements logiques des mathématiques*, fasc. I des monographies Destouches-Février sur la logique mathématique. Deuxième édition augmentée, XV-240 pages, Gauthier-Villars. Paris, 1955. Prix : 2.500 francs.

Ce nouveau texte succède de très près, lui-aussi, à la première édition. Il offre cette fois au lecteur l'attrait d'une belle typographie. Chose nécessaire pour mener à bien les études patientes sans lesquelles nul ne peut aborder, sous leurs aspects techniques, les fondements logiques des mathématiques. Comme le note l'avant-propos annonçant l'esprit du nouvel exposé, il ne s'agit pas d'obtenir une dérivation systématique à partir de certains principes fondamentaux. Il s'agit, au contraire, d'expliquer comment on a rencontré peu à peu les questions les plus objectives : ce qui exige des approximations successives. Partant d'un niveau de rigueur moyen, l'auteur introduit donc peu à peu les précisions appelées par les différents aspects du problème des fondements. La diversité des points de vue lui a imposé de se conformer alors aux usages qui se sont établis dans les principaux types de recherche, pour tout ce qui est notation et terminologie. A cet égard, le recours à un système uniforme aurait compliqué l'exposé et n'eût pas donné même facilité pour la lecture des nombreux mémoires qui ne cessent de paraître sur ces sujets difficiles.

Quiconque veut s'initier fortement a besoin du secours d'une Algèbre. Or justement, tout se présente au mieux dans celle à l'instant relatée. La jonction se fait spontanément, car dès le début, abordant l'axiomatique élémentaire, l'Auteur met l'accent (p. 8) sur les relations d'équivalence et, à partir des nombres naturels 1, 2,

..., *n*, ..., situe les extensions successives qui font atteindre l'anneau des entiers, le corps des rationnels, le corps des nombres réels et enfin celui des nombres complexes, et signale par ailleurs pour ces extensions divers cheminements possibles. Il montre toute l'attention qu'on a dû déployer pour aboutir à une théorie satisfaisante du nombre, ce que réalise en 1887, un célèbre travail de DEDEKIND :

Was sind und was sollen die Zahlen ?

A cette occasion, il analyse le raisonnement par récurrence, signale le point de vue axiomatique de PEANO et note, d'après un résultat de TARSKI que la réduction, réalisée depuis DEDEKIND, des nombres réels aux nombres naturels, ne comporte pas une réduction des théorèmes concernant les nombres réels à des théorèmes concernant les nombres naturels.

On en arrive alors aux discussions soulevées par la formalisation des mathématiques, faite avec l'appui de la *logique symbolique*. C'est ici l'un des thèmes essentiels, car pour l'analyse des fondements, il faut substituer à la mathématique intuitive un appareil formalisé, seul susceptible de préciser le concept général de preuve et celui de proposition démontrable dans un système. La formalisation va commencer à la logique même, en la supposant réduite à ce que l'auteur appelle la *logique élémentaire* ou L.E. : c'est un système dans lequel, à partir de variables représentant soit un énoncé, soit un prédicat, plus ou moins complexe, et en usant de certains opérateurs (négation, disjonction, conjonction, implication, quantificateurs), on peut former, moyennant restrictions explicites, des expressions de complexité croissante ; parmi elles, on distingue, en appliquant des règles précises, les *thèses* de la L.E. (cf. n° 25 à 29). Ce que l'auteur concrétise d'une part, en notant que la L.E. contient la *logique des énoncés* ; d'autre part, une fois symbolisées les propriétés qui caractérisent une relation R d'équivalence, en formant au moyen de thèses de la L.E. les conclusions qui découlent de R (n° 30). Si l'on peut souhaiter et réaliser des systèmes plus étoffés (n° 31), en fait, la L.E. suffit presque toujours aux besoins de l'axiomatique.

Succédant à cette partie minutieuse de l'exposé, vient la *théorie de la démonstration*. On analyse une théorie mathématique, préalablement formalisée, en s'attachant à étudier les expressions, au sens indiqué, qui s'y présentent. Cette recherche, dite *métamathématique*, use en particulier d'une récurrence *sui generis* : par exemple, dans une théorie T, ayant pris note d'une propriété commune aux axiomes et à certaines expressions, on l'étend aux théorèmes, dérivés de ces expressions par des schèmes appropriés. Cela posé, après valuation de la logique des énoncés, on montre sa non-contradiction et la coïncidence de ses thèses (au sens précédent) avec les identités logiques. On traduit encore ce dernier résultat en disant que la logique des énoncés a le caractère *complet* (ou encore *saturé*). Une étude plus délicate se présente quand on passe à la L.E. intégrale. La séparation, en logique des énoncés, de trois genres d'expressions (dont l'identité logique et la contradiction) fait place ici à une classification moins immédiate (cf. n° 37). Toute une analyse préalable est ainsi requise en vue de la question vraiment centrale : établir, si possible, la non-contradiction d'une théorie déductive formalisée par la L.E. Sur cette voie, le premier pas a été fait en 1928 par le théorème de J. HERBRAND, qu'il a démontré par récurrence. Il ouvre par surcroît le *problème de décision*, qui sous sa forme générale, revient à chercher si une expression donnée est *une thèse* ou non. Mais faute d'une solution (CHURCH en a prouvé, vers 1936, l'impossibilité à ce niveau), il faut s'en tenir à des problèmes plus restreints, soit en prenant des classes spéciales d'expressions, soit en trouvant des cas où s'établit le caractère insoluble, soit en réduisant le problème posé pour certaines classes d'expressions au même posé pour d'autres classes.

Les démarches que sollicite l'analyse métamathématique d'un système M d'expressions s'éclairent au n° 42, sur un cas particulier concernant les nombres entiers, les expressions afférentes s'offrant alors d'une manière simple et concrète. Ayant distingué entre les expressions qui sont, ou non, valides, on établit une méthode permettant de résoudre le *problème de décision* : décider si une expression donnée de M est valide ou non. On passe alors à l'axiomatisation de M, par une liste de postulats, saturée par rapport à l'ensemble des expressions valides, sans que toutefois, ces postulats déterminent complètement la structure de leur modèle. A la suite du cas des entiers, est traité, au même point de vue, la théorie d'une relation d'équivalence.

Le recours à des notions non finitistes (suite des entiers) et aussi bien, non formelles (modèles, validité d'une expression) oblige à élargir le symbolisme pour atteindre

d'abord la *syntaxe* ou, respectant le point de vue formel, on admet les méthodes non finitistes, puis la *sémantique*, qui prend en compte la discussion des entités auxquelles la théorie se rapporte, et ainsi, dépasse le point de vue purement formel. La méta-mathématique ayant partie liée avec l'infini, la syntaxe est pour elle un outil indispensable, outil qui doit suffire tant que l'on délaisse (et c'est bien le cas) les objets étudiés. Ayant fixé la notation, on est ici guidé par une idée, entrevue par HILBERT, puis reprise sous forme constructive par GÖDEL. C'est la possibilité de réaliser effectivement un modèle arithmétique des postulats de la syntaxe, qui serait aussi, vu le théorème de déduction de J. HERBRAND, un modèle de tout théorème de la syntaxe. Les expressions requises à cette fin sont des suites finies de signes, que l'on détermine au mieux dans la notation de LUKASIEWICZ. Si l'on attache alors à chaque signe un entier arbitraire, il apparaît automatiquement une correspondance (1, 1) entre les expressions et les suites finies d'entiers ; d'où le moyen d'attribuer à chaque expression un matricule qui lui appartient à titre exclusif. Avec ces matricules, que l'on appelle *nombres de Gödel*, se trouve arithmétisée la syntaxe de la logique des énoncés, un peu comme l'a été la géométrie depuis DESCARTES. Chose vraiment profonde si l'on songe qu'à tout énoncé, à toute notion, à toute définition, à tout raisonnement prélevé dans la syntaxe répond un énoncé, une notion, une définition, un raisonnement dans l'arithmétique. A partir de ce principe, se laisse arithmétiser la syntaxe d'une théorie déductive formalisée, cela dans des conditions assez larges (voir le n° 52).

C'est dans cette voie qu'ont été démontrés par GÖDEL certains résultats négatifs sensationnels, dont le suivant : pour établir la non-contradiction d'un formalisme F englobant l'arithmétique, il faut des méthodes de raisonnement dont l'analogue ne se présente pas dans F. Il n'y a pas non plus, pour une telle théorie, de solution effective du problème de décision (n° 54). Tout cela, d'ailleurs a été récemment approfondi avec l'appui de diverses structures algébriques.

On touche ici (cf. n° 65) à des champs de recherche très actuels où s'affirme l'étroite solidarité de la logique et de l'algèbre. Les aperçus qui précèdent soulignent, en sa nouvelle forme, la richesse du livre de BETH, qui consacre en outre de longs développements à la discussion relative à l'existence, ainsi qu'aux antinomies, questions qui firent éclore l'intuitionisme de BROUWER. Bien des points ont été déjà clarifiés en pareille matière. Pour approfondir ces questions de principe, on peut aussi tirer parti d'un autre ouvrage très important.

Nicolas BOURBAKI. — *Théorie des ensembles*. Act. Sc. et Ind. Hermann, fasc. n° 1212, 128 pages. Paris, 1954. Prix : 1.500 francs.

Cet exposé se subdivise en deux chapitres :

I. Description de la Mathématique formelle.
II. Théorie des ensembles.

Il est le plus récent des fascicules parus dans les *Eléments de Mathématique* de BOURBAKI. Mais son objet le place au début de ce traité, témoin l'introduction de neuf pages qui en annonce l'esprit.

Après des généralités sur la formalisation des théories et sur la méthode axiomatique, lesquelles ont ici un rôle capital, il est dit : « Alors qu'autrefois, on a pu croire que chaque branche des mathématiques dépendait d'intuitions particulières qui lui fournissaient notions et vérités premières..., on sait aujourd'hui qu'il est possible, logiquement parlant, de faire dériver presque toute la Mathématique actuelle d'une source unique, la Théorie des ensembles ». D'où un programme qui consiste, d'abord à rédiger en langage formalisé cette théorie, ensuite à voir comment s'y insèrent les diverses branches des mathématiques.

Toutefois, chaque démonstration au début de la Théorie des ensembles exigeant beaucoup d'écritures symboliques pour sa formalisation complète, les auteurs n'ont pas hésité, pour rendre l'exposé plus abordable à user en partie du langage courant, en partie de formules offrant des formalisations partielles rappelant celles que fournit

le calcul algébrique : cela, en respectant les exigences de la méthode axiomatique et « conservant toujours présente, comme une sorte d'horizon, la possibilité d'une formalisation totale.

« C'est dans le même esprit réaliste, est-il précisé, que nous envisageons ici la question de la non-contradiction, l'une de celles qui ont le plus préoccupé les logiciens modernes et qui sont en partie à l'origine de la formation des langues formalisées... Puisque les diverses théories mathématiques sont maintenant rattachées logiquement à la Théorie des ensembles, il s'ensuit que toute contradiction rencontrée dans une de ces théories donnerait lieu à une contradiction dans la Théorie des ensembles elle-même. Ce n'est évidemment pas là un argument permettant de conclure à la non-contradiction de la Théorie des ensembles. Toutefois, depuis 40 ans que l'on a formulé avec assez de précision les axiomes de cette théorie et que l'on s'est appliqué à en tirer des conséquences dans les domaines les plus variés des mathématiques, on n'a jamais rencontré de contradiction, et on est fondé à espérer qu'il ne s'en produira jamais ».

« S'il en était autrement, c'est que la contradiction observée serait inhérente aux principes mêmes que l'on a mis à la base de la théorie des ensembles ; ceux-ci seraient donc à modifier sans compromettre si possible les parties de la Mathématique auxquelles on tient le plus... ; on y parviendrait d'autant plus facilement que l'emploi de la méthode axiomatique et d'un langage formalisé aura permis de formuler plus distinctement ces principes et d'en séparer les conséquences. C'est d'ailleurs à peu près ce qui s'est passé à date récente lorsque l'on a éliminé les « paradoxes » de la Théorie des ensembles par l'adoption d'un langage formalisé essentiellement équivalent à celui que nous décrivons ici : c'est une révision semblable qu'il faudrait entreprendre si ce dernier à son tour se révélait contradictoire.

« En résumé, nous croyons que la mathématique est destinée à survivre et que l'on ne verra jamais les parties essentielles de ce majestueux édifice s'écrouler du fait d'une contradiction soudain manifestée ; mais nous ne prétendons pas que cette opinion repose sur autre chose que sur l'expérience. C'est peu, diront certains. Mais voilà vingt-cinq siècles que les mathématiciens ont l'habitude de corriger leurs erreurs et d'en voir leur science enrichie, non appauvrie ; cela leur donne le droit d'envisager l'avenir avec sérénité ».

Cette attitude, pleine de modestie, est justifiée par les difficultés arrêtant encore sur bien des points ceux qui s'occupent de métamathématique. Et il est tout à l'honneur d'une Ecole dont les représentants ne cessent de lutter pour la rigueur et pour la clarification des diverses théories déductives. En fait, la présentation des deux chapitres formant le noyau essentiel de ce fascicule est des plus édifiantes. En voici le plan général :

Chapitre I. — *Termes et relations. Théorèmes. Théories logiques. Théories quantifiées. Théories égalitaires. Caractérisation des termes et des relations.*

Chapitre II. — *Relations collectivisantes. Couples. Correspondances. Réunion et intersection d'une famille d'ensembles. Produit d'une famille d'ensembles. Relations d'équivalence.*

La route suivie en chacun des ouvrages ci-dessus commentés se soumet, comme on le voit, à d'importantes conditions de permanence d'où se dégage l'existence d'un style propre à la Mathématique contemporaine. Puisque ce style tend à simplifier les théories, à les rendre aussi plus cohérentes, le moment est donc venu d'adapter l'enseignement à ces nouvelles tendances, et notamment *au niveau de la licence.*

C'est à ce souci que répond le cours professé, depuis cette année scolaire, en calcul différentiel et intégral, par M. Gustave Choquet à la Faculté des Sciences de Paris (1). Avec un talent incomparable, il a su dominer le caractère massif du sujet et en faire une synthèse limpide. La meilleure idée que l'on puisse en donner s'exprime par l'Introduction que je tiens à reproduire ici.

La place importante que j'ai donnée dans mon cours à l'algèbre, à l'algèbre linéaire, à la topologie, aux espaces vectoriels normés, appelle quelques commentaires.

L'étude du développement historique des mathématiques montre assez nettement qu'après chaque période de recherches en extension, vient une période de synthèse, où des méthodes générales sont élaborées, permettant une économie de pensée. C'est ainsi que la synthèse de Descartes vint couronner une longue période de recherches en apparence très variées, et permit de reléguer dans le musée des curiosités une multitude de procédés d'étude de courbes et fonctions particulières.

Les cinquante dernières années ont vu un si grand épanouissement des mathématiques qu'il est difficile de dire si ce fut une période de recherches en extension ou une période de synthèse. Il se trouve en effet que le nombre des mathématiciens étant considérablement plus grand que par le passé, ces deux sortes de recherches peuvent se poursuivre simultanément.

Si toutefois on n'examine que l'effort de synthèse accompli, on peut dire qu'une des contributions essentielles des mathématiciens du dernier demi-siècle a été de dégager les *structures fondamentales* des mathématiques.

Les plus importantes de ces structures sont déjà en germe dans le plus classique des êtres mathématiques : l'ensemble des nombres réels ou droite réelle R ; en effet, R possède une structure algébrique, une structure d'ordre, une structure topologique, une structure d'espace métrique, d'espace vectoriel, etc...

Ces structures fondamentales se retrouvent partout en mathématiques et l'on conçoit qu'il y ait intérêt à étudier séparément chacune d'elles : on divise une difficulté en portant successivement son effort sur chacun de ses aspects ; on réalise d'autre part ainsi une économie de pensée car tout progrès effectué dans l'étude d'une structure particulière facilite l'étude de tous les êtres mathématiques qui possèdent cette structure.

Le mathématicien moderne reconnaît assez aisément dans un problème quelles sont les structures qui sont en jeu ; il a aussitôt à sa disposition un arsenal de résultats connus concernant ces structures et il ne fait pas la faute de chercher à résoudre le problème par le recours à des structures étrangères à la question.

On peut comparer l'évolution des mathématiques à celle de l'industrie : autrefois, régnait l'artisan qui fabriquait avec amour une « Machine » (2). Aujourd'hui, on étudie séparément chaque pièce de cette Machine et on construit un ensemble de mécanismes (les machines-outils) dont chacun peut fabriquer une seule pièce de la Machine. Lorsque toutes les pièces ont été fabriquées, il ne reste qu'à les assembler pour obtenir la Machine cherchée.

Cette comparaison peut se prolonger utilement et va nous mettre sur la voie d'autres caractères des mathématiques modernes.

En effet, la fabrication séparée de chaque pièce de la Machine permet à des spécialistes d'apporter toute leur attention à cette fabrication, d'où le caractère de perfection et de fini de ces pièces. On note de même dans les mathématiques modernes, le caractère de précision et de rigueur des raisonnements.

A la standardisation — encore partielle d'ailleurs — des pièces détachées, qui est une des conséquences de la fabrication en série de ces pièces, correspond en mathématiques modernes une standardisation — inachevée encore — de la terminologie et des raisonnements qui facilite énormément la diffusion des nouveaux résultats.

De même qu'une machine-outil n'aurait pas d'intérêt si elle fabriquait une pièce qui ne serait destinée à s'intégrer dans aucune Machine, il y a des structures mathématiques dont l'étude est stérile parce que leurs théorèmes ne pourront être utilisés pour construire aucune Machine.

---

(1) Publié dans la Collection « Les Cours de Sorbonne » au Centre de Documentation Universe. Paris, 1955.

(2) Nous utilisons le M majuscule pour distinguer nettement cette Machine, qui est le but, des machines-outils, qui sont le moyen.

Mais que sont les Machines en mathématiques ? Ce sont les êtres riches en structures diverses. Un groupe topologique est déjà plus riche qu'un groupe abstrait ; on peut l'enrichir encore en lui superposant une structure d'ordre, une structure d'espace métrique, en y définissant une mesure.

La théorie moderne du potentiel est un bon exemple de Machine complexe, car elle met en jeu de nombreuses structures.

J'appellerai *Analyse* l'ensemble des théories où se rencontrent de nombreuses structures. Il résulte de cette définition qu'une théorie mathématique peut être plus ou moins une théorie d'analyse ; par exemple, les espaces vectoriels hilbertiens relèvent plus de l'analyse que les espaces vectoriels quelconques.

Le mathématicien moderne commence l'étude de tout problème d'analyse en recherchant d'abord les diverses structures qui interviennent dans ce problème, et si certaines d'entre elles ne sont pas classiques, il s'astreint à les étudier au préalable.

Il n'y a pas de critère absolu permettant de dire si une théorie d'analyse est utile ou non, pas plus qu'il n'en existe permettant de dire si une Machine est utile ou non.

Il y aurait disproportion entre l'effort fourni pour construire des machines-outils et le résultat obtenu, si chacune d'elles ne permettait de construire qu'une seule pièce détachée, d'où en fin de compte une seule Machine. Les machines-outils ne sont rentables que parce qu'elles permettent de construire de nombreuses Machines.

De même, l'effort que l'analyse s'impose en faisant une étude approfondie des structures élémentaires serait démesuré s'il ne lui permettait que de résoudre un problème unique accessible par des moyens moins puissants, en d'autres termes s'il prenait un pavé pour écraser une mouche. En fait, cette disproportion n'est pas rare et l'on voit parfois des mathématiciens échafauder de grandes théories dont les applications semblent bien étriquées.

Toutefois, il existe un certain nombre de structures mathématiques qu'une longue expérience a conduit à qualifier de fondamentales parce qu'on les retrouve presque universellement dans toute question d'analyse : relation d'équivalence, ensemble ordonné, groupe, anneau, corps, espace topologique, espace métrique, espace vectoriel, espace de Hilbert, variété différentiable, etc...

Leur utilisation conduit à des énoncés s'appliquant en général non pas à un seul être mathématique, mais à toute une classe d'êtres. Ceci nous conduit à souligner un autre aspect des mathématiques modernes. Leur étude concerne, non plus des êtres mathématiques particuliers, mais des classes d'êtres mathématiques.

Par là encore, le mathématicien moderne diffère du mathématicien des siècles passés qui, en bon artisan, étudiait *une* courbe, *une* fonction, voire même *un* nombre entier.

Cet élargissement du champ d'action n'a pas seulement pour effet l'obtention de résultats plus généraux : il fournit en outre, et c'est peut-être là son principal intérêt, une meilleure connaissance de chacun des êtres étudiés.

Il se produit là un phénomène bien connu dans d'autres domaines. On connaît mieux un individu si l'on connaît aussi ceux qui vivent avec lui ; un mot dans une phrase ou une phrase dans un texte ne prennent leur plein sens que si l'on connaît aussi le contexte.

Les mathématiques élémentaires classiques ou modernes nous fournissent de nombreuses illustrations de ce fait :

a) la tangente à un cercle fut d'abord définie comme une droite touchant ce cercle en un seul point ; dès qu'on l'eut définie comme limite de sécantes, on put obtenir plus aisément ses propriétés ;

b) tant que la fonction dérivée $f'(x)$ d'une fonction $f(x)$ fut définie par sa valeur en chaque point, on ne remarqua pas que $f'(x)$ est une fonction de première classe, c'est-à-dire limite d'une suite de fonctions continues, ce qui devient évident si l'on écrit que :

$$f'(x) = \lim_{h \to 0} \frac{f(x + h) - f(x)}{h}$$

c) la théorie des fonctions analytiques $f(x)$ n'aurait pas eu son extraordinaire développement si l'on s'était contenté d'étudier ces fonctions pour les valeurs réelles de la variable x ;

d) un procédé courant d'étude d'une fonction ou d'une courbe consiste à l'approximer par des fonctions ou des courbes plus simples. C'est ainsi que l'on approxime les fonctions continues par des polynômes, les courbes par des courbes polygonales ;

e) parfois au contraire, il y a intérêt à comparer un être en apparence très simple à d'autres plus complexes. Par exemple, il est parfois utile de remarquer que tout tétraèdre peut être approximé par des corps convexes strictement convexes.

La géométrie élémentaire, telle qu'on l'enseigne actuellement, a trop souvent conservé, de ses origines, un caractère statique. De nombreux énoncés pourraient être clarifiés et enrichis si on leur donnait un aspect plus « dynamique ».

C'est ainsi qu'à l'énoncé : « Dans un triangle, au plus grand angle est opposé le plus grand côté, et au plus petit angle le plus petit côté », serait préférable l'énoncé suivant : « La correspondance qui à tout angle d'un triangle fait correspondre le côté opposé, est un isomorphisme entre la structure d'ordre des angles et la structure d'ordre des côtés ».

Le formalisme même des mathématiques modernes, leur recours constant à des structures très générales, conduisent par contre presque automatiquement à des énoncés concernant des familles d'ensembles ou de fonctions et garantissent ainsi à ces mathématiques un aspect dynamique fécond.

On retrouvera constamment dans ce cours les trois caractères des mathématiques modernes que je viens de commenter : Recours aux structures fondamentales, grande généralité des énoncés, et caractère dynamique des démonstrations.

La richesse et l'originalité des idées vont de pair avec l'enthousiasme très communicatif déployé par l'Auteur. Et cela prépare des résultats de haute qualité dans un groupe d'étudiants mis, par ailleurs, en d'excellentes conditions pour s'entraîner aux exercices.

Au cours, doit en effet s'ajouter et plus que jamais, un effort complémentaire dans lequel la *pensée interrogative* culmine. L'importance de la prospection s'affirmait en mon article, paru ici-même en 1951 (t. LVIII, p. 131-146) sous le titre :

La nature des choses en Mathématiques

ou aussi bien, dans mes trois conférences du Palais de la Découverte (1). Or, le prix qui s'y attache vient d'inspirer à M. Georg Polya, professeur à Stanford Univ. (U. S. A.), un ouvrage intitulé :

Mathematics and plausible reasoning

Vol. I. — *Induction and analogy in mathematics*, 280 p. (5 dollars 50)
Vol. II. — *Patterns of plausible inference*, 190 p. (4 dollars 50).

(Princeton University Press, 1954 : prix global, 9 dollars).

Ainsi que le souligne la préface, en dehors des mathématiques et de la logique démonstrative, la connaissance scientifique n'est faite que de conjectures, parmi lesquelles les lois générales de la Physique forment un type propice à des enchaînements et inspirant le respect. En mathématiques, un raisonnement plausible, hasar-

(1) *L'étalonnage et la géométrie* (déc. 1945) ; l'*Analyse géométrique* (déc. 1949) ; *Aux lisières de la géométrie différentielle* (mai 1954). Voir aussi mon article intitulé : *Sur quelques types de situation dans la recherche mathématique* (Rendic. del Semin. Mat. d'Univ. di Padova, 1955).

deux et sujet à controverse, prélude toujours au raisonnement déductif. Si celui-ci a des assises rigides, les bases du plausible sont fluides et ne peuvent donner lieu à une théorie comparable à la logique. Cependant, il ne suffit pas d'apprendre à démontrer, il faut encore apprendre à conjecturer : est-il, en effet, un théorème qui n'ait été pressenti avant d'avoir été solidement établi ? C'est pourquoi l'étudiant, à côté de la technique démonstrative, doit s'initier à l'art de pressentir, s'il veut faire du travail de création.

Comment s'y préparer ? Par l'imitation et la pratique. Et, de ce fait, découle l'esprit du livre qui, à la suite de préliminaires sur l'induction, la généralisation, la particularisation, l'analogie, consacre ses chapitres successifs à diverses questions ou subdivisions importantes, en insistant chaque fois sur les exemples prototypes, puis les ayant commentés, les accompagne d'exemples subsidiaires et d'exercices. Le choix en est très éclectique et s'inspire tour à tour de l'intérêt historique, de la beauté intrinsèque, ou de rencontres à signaler parce qu'elles attestent une similarité entre le sujet mathématique proposé et certains autres, empruntés à d'autres sciences. C'est dans cet esprit que l'on côtoie tour à tour la théorie des nombres, celle des approximations et limites, les maxima et minima, l'optique, la mécanique, le calcul des variations (géodésiques, problème isopérimétrique). Des indications sont données, chemin faisant, sur le passage qui, du plausible, ramène à la rigueur.

Du tome II, à son début, émerge cet exemple, que *je présente*, comme il sied ici, *en allégeant la typographie*. On prend une fonction paire $f(n, x)$ qui se réduit à 1 pour $x = 0$ (quelque soit n) et à cos x pour $n = 1$; telle en outre que $x^n f(n + 1, x)$ soit la primitive nulle avec x de $nx^{n-1} f(n, x)$. On peut développer $f(n, x)$ en une série convergente quel que soit x et pour toute valeur positive de n, sans que ce dernier soit entier, ce qui étend la définition. Constatant que, pour n égalant 1 ou 2, les zéros de $f(n, x)$ sont réels et d'ordre 1, que pour $n = 3$, ils sont réels et d'ordre 2, qu'enfin pour $n = 4$, aucun n'est réel, Euler, avec beaucoup d'esprit de finesse, en *induit* que si n croît à partir d'une valeur positive arbitrairement petite, tous les zéros sont d'abord réels et deviennent imaginaires au-dessus de $n = 3$, valeur pour laquelle tous ces zéros sont doubles. Mais c'est là, sans plus, un *trait de virtuosité* dans *l'art du plausible* et ce point n'a été tranché définitivement qu'en 1926, par M. Georg Polya lui-même, au *Bulletin de l'Union italienne de Mathématiques*.

Mais comment préciser ce qu'est *le plausible* ? On y parvient par comparaison avec la logique, dont l'auteur a d'abord rappelé certaines exigences. Supposons par exemple que A implique B. Alors si B est faux, A l'est aussi ; tandis que si B s'est vérifié, A en devient plus vraisemblable. Voici, d'autre part, selon l'auteur, une situation fréquente en sciences de la nature. En faisant désigner à A et B deux thèses incompatibles, l'une au moins est à rejeter. Mais il se trouve que A expliquerait certains phénomènes, alors que B les expliquerait d'une autre manière (1), l'argumentation appuyée sur A et celle appuyée sur B ne peuvent valoir à la fois ; mais toutes deux peuvent être inacceptables. Et cela conduit à la confrontation suivante. On a :

1° *sur le plan démonstratif :*	2° *sur le plan heuristique :*
A incompatible avec B	A incompatible avec B
B vraie	B fausse
d'où : A fausse	d'où : A plus vraisemblable.

Cette remarque et d'autres, plus ou moins voisines, montrent que *le plausible se dégagera d'une suite de mises à l'épreuve*, et la logique pouvant servir de base au raisonnement plausible sera *probabilitaire*.

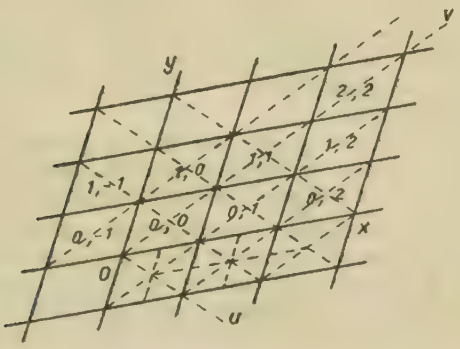
Voilà, dans les grandes lignes, les tendances d'un livre particulièrement attrayant et d'ailleurs assez facile d'accès.

---

(1) Je crois devoir observer que cela proviendrait en fait de ce que A et B seraient obtenues en élargissant deux thèses a et b, moins ambitieuses, mais compatibles entre elles.

A la lumière de quelques ouvrages seulement, si représentatifs soient-ils de l'esprit actuel, il peut sembler téméraire de faire le point sur les tendances mathématiques et ce qui s'en dégage pour le choix d'une orientation opportune à conseiller en matière d'enseignement. Et cependant, l'accord général est indéniable sur pas mal d'idées pouvant éclairer le débat. Tout d'abord, on reconnaît les larges apports de nature expérimentale à un départ de l'activité mathématique : ce qu'elle détermine en définitive, c'est un véritable *changement d'état*, ou même une suite de tels changements, qui opérant sur un minerai de nature convenable, l'élaborent progressivement. L'aptitude aux mathématiques, c'est l'aptitude à reconnaître, en des cas concrets estimés d'abord assez divers, la répétition d'une même situation, puis entre les lots qu'unitarise une telle résorption, à prendre en compte de nouveaux chefs d'équivalence et d'accepter le traitement qu'ils rendent désirable, cette marche vers l'abstrait étant susceptible de se réitérer à différentes occasions. Là est à mon sens la grande leçon de l'Histoire. D'où cette conclusion très ferme : au départ de la formation mathématique, *aucune source d'information concrète* ne doit être négligée. On mise trop, à l'adolescence, sur certains aspects techniques, en multipliant les exercices d'arithmétique financière, par exemple, alors que l'on délaisse les expériences qui porteraient sur les nombres entiers eux-mêmes, ou sur les figures. Pour ces dernières, deux types d'observation sont du plus haut intérêt, l'un *graphique*, et l'autre *optique*. Précisons cela par un exemple.

Type graphique. — Pour des élèves de cinquième, il est utile d'avoir à construire un dallage de parallélogrammes et de préciser,



après adoption d'un procédé de double numérotage, comment on s'y prendra pour amener la dalle (m, p) en coïncidence avec la dalle $(0, 0)$, ou, en général, avec la dalle (m', p'). On notera que le tracé demandé est soumis à des conditions *de parallélisme et de rectilignité*. Du fait qu'elles sont réalisées, d'autres propriétés *de parallélisme et de rectilignité* ont lieu, qui seront rencontrées expérimentalement, en prenant

les diagonales d'une dalle et les prolongeant à volonté (ce qui éprouve le degré de précision apporté au tracé) ; on notera la possibilité de passer ainsi d'un dallage à un nouveau, chaque dalle initiale se partageant en quatre autres (1). D'où, grâce à la répétition possible du procédé, une voie ouverte à la comparaison de deux aires dans le plan, la première étant l'une des dalles initiales, la seconde s'obtenant par réunion d'un nombre fini de dalles qui peuvent être, ou bien du type initial, ou bien d'un des types divisionnaires qui lui succèdent. Cela, pour aboutir à cette constatation :

La comparaison de deux aires planes peut s'effectuer en recourant sans plus à des relations de rectilignité et de parallélisme (ainsi, sans faire intervenir les mesures d'angles).

Type optique. — Au même stade de la formation, on fera constater la propagation rectiligne de la lumière et la possibilité d'expliquer ainsi les effets *d'ombre au soleil*, ou *d'ombre produite par une source ponctuelle*. On prendra des plaques minces translucides, portant un quadrillage, et on en observera l'ombre, dans les deux cas précédents. On insistera sur le fait que, dans le premier se conservent sur l'ombre des relations de rectilignité et de parallélisme réalisées sur la plaque, tandis que dans le second, persistent seules, en général, les relations de rectilignité.

Noter d'ailleurs que le réseau initial (celui formé des droites portant les côtés parallèles soit à Ox, soit à Oy) peut se réaliser par un système de réglettes articulées.

Moyennant ces précautions, l'enseignement de la géométrie en *quatrième* et en *troisième* deviendra plus *méthodique*, si l'on accepte de le limiter, d'abord aux relations de rectilignité et de parallélisme, en réservant au second semestre tout ce qui dérive des notions : symétrie par rapport à une droite, perpendiculaires, comparaison d'angles et de distances, triangles égaux, cercle (4e), triangles semblables, relations métriques (3e).

Cette étude pourra se greffer sur un cas particulier du dallage utilisé ci-dessus, obtenu en prenant pour les dalles des carrés (ou même des losanges, en recourant à un système articulé).

Dans la classe de *seconde*, l'enseignement prendra la forme *axiomatique*, en suivant la voie tracée en 1951 dans mon petit livre l'*Accès aux principes de la géométrie euclidienne* (2). En opérant ainsi, on unifie la géométrie dite élémentaire avec la géométrie analytique, appuyée par les opérations du *calcul vectoriel* et *l'algèbre linéaire*.

---

(1) Sur la figure, les traits pleins, indéfiniment prolongés, sépareraient ce que l'on peut appeler les *files principales*, parallèles à une des directions Ox, Oy. Les traits ponctués séparent de même les *files diagonales*, parallèles à une des directions Ou, Ov. Noter la réciprocité du système des files principales et de celui des files diagonales.

(2) Voir aussi la *Revue Scientifique*, janv.-févr. 1951 (sur l'axiomatique comparée) et l'*Initiation à l'Analyse mathématique*, note III, 5e édit., 1955 (Vuibert).

Une option de ce genre peut faire regretter ce qu'apporterait, dans l'immédiat, la notion de *distance*. Est-elle plus intuitive que le parallélisme ? La statistique délicate par laquelle il faudrait ici répondre, ne serait guère probante. Son résultat serait en effet retourné, une fois les adolescents initiés aux *expériences graphiques et optiques*, évoquées tout à l'heure. D'ailleurs, tout au début, le choix d'une route, qui tout en se réclamant de l'expérience, se refuse à entériner la tradition, affirme dès le départ l'indépendance du mathématicien et une certaine liberté qu'il a de s'orienter. Ce choix serait bien accueilli. Il serait plus propice à l'acquisition ultérieure, faite à un rythme assez rapide, des outils variés, aujourd'hui sollicités par la technique. Et c'est là surtout que je voulais en venir, car des moyens nouveaux doivent faire face à un monde physique dont la connaissance aujourd'hui renouvelée doit s'acquérir assez rapidement.

G. Bouligand.

QUELQUES ASPECTS DE L'UTILISATION DES RADIOÉLÉMENTS (1re partie) *

Par Roland MUXART
Docteur de l'Université, Attaché de Recherches au C.N.R.S.

Le but de cette mise au point est de rassembler un certain nombre de travaux relatifs à l'emploi des radioéléments comme indicateurs et sources de rayonnement et de montrer, par quelques exemples, dans chaque domaine d'utilisation, comment les isotopes radioactifs ont permis de résoudre le problème étudié (**).

INTRODUCTION

L'utilisation des isotopes radioactifs naturels ou artificiels dans la recherche scientifique, la métallurgie, les industries du bois, du papier, des textiles, du pétrole, du caoutchouc... etc... a permis de résoudre quelques problèmes où les méthodes habituelles s'avèraient difficilement applicables ou donnaient des résultats non satisfaisants.

Cette utilisation, sur le plan économique, constitue d'ailleurs une importante contribution au développement de l'énergie atomique.

Certaines grandes organisations industrielles de pays comme les U.S.A., la Grande-Bretagne, le Canada, semblent déjà utiliser les radio-isotopes pour leurs études. En France, quoique ne disposant pas des énormes moyens mis à la disposition de ces pays, il semble que les indicateurs radioactifs commencent à être utilisés pour les besoins industriels, tout au moins au stade des recherches.

GÉNÉRALITÉS

L'emploi des radioisotopes comme traceurs est basé sur deux propriétés importantes de ceux-ci qui sont :

1. l'isotope radioactif d'un élément donné a le même comportement chimique que l'isotope stable du même élément.

2. l'isotope radioactif émet un rayonnement qui permettra de le suivre, de le localiser, de l'identifier ; en conséquence, les radio-éléments pourront être utilisés comme « espions » ou « traceurs ».

(*) Au moment où l'on rend hommage à Madame et Monsieur Joliot-Curie à l'occasion du 25e anniversaire de la découverte de la radioactivité artificielle, cet article montre l'importance et la portée de la découverte des deux grands savants.

(**) Cette mise au point ne saurait prétendre souligner d'une façon rigoureuse toutes les applications des radioéléments. Nous invitons le lecteur, pour plus de détails, à se reporter aux articles originaux.

Ces atomes marqués suivront exactement le même chemin dans une réaction que les atomes non marqués, mais auront la possibilité de révéler leur présence dans un système ou un processus réactionnel très compliqué, par le rayonnement qu'ils émettent. En conséquence, il sera alors aisé de suivre ces atomes au cours d'un phénomène chimique, physique ou biologique même si la nature de la molécule qui les renferme est modifiée, car tant qu'ils resteront actifs, on pourra les déceler, par des moyens variés, grâce à la propriété ionisante du rayonnement qu'ils émettent. Des appareils électroniques extrêmement sensibles, ou des plaques photographiques spéciales permettent, en effet, de détecter et d'enregistrer les différents rayonnements des radioisotopes.

Les mesures radioactives utilisées dans la méthode des traceurs, sont basées sur le nombre de désintégrations atomiques, comme les autres méthodes physiques ou chimiques s'appuient sur la détermination de la masse, du volume, etc... Pour les isotopes de courtes périodes (*), il suffira d'un petit nombre d'atomes radioactifs (dans le cas du ^{24}Na de période 14.8 h., on peut déterminer un poids total de l'ordre de 4.10^{-19} g, ce qui correspond à une sensibilité 10^{12} fois supérieure à celle obtenue par les autres méthodes) tandis que pour les radioéléments de périodes plus longues, un plus grand nombre d'atomes est nécessaire (dans le cas du radiocarbone 14 de période 5.000 ans la sensibilité reste cependant 10^6 fois supérieure à celle des autres méthodes).

PRINCIPE GÉNÉRAL ET CONDITIONS D'EMPLOI DE LA MÉTHODE DES INDICATEURS RADIOACTIFS

Le principe de la méthode est le suivant :

Si, à un système constitué d'atomes A et B dans lequel on veut étudier le comportement de l'atome A, on ajoute un des isotopes radioactifs correspondant à l'atome A, soit (A*) (on obtiendra un mélange homogène (A, A*) qui, chimiquement se comportera de la même manière que l'isotope stable A), la radioactivité introduite par l'intermédiaire d'une petite quantité de l'isotope radioactif A*, révèlera la comportement de l'atome A à l'étude, ce qui permettra, par exemple, de mesurer la distribution de l'atome A dans un système donné.

Pour certaines études, il est nécessaire de tenir compte de 2 facteurs importants qui définissent l'isotope radioactif artificiel à utiliser.

1. la période de l'isotope ;
2. l'énergie de la radiation émise.

(*) La période d'un radioisotope est le temps au bout duquel ce dernier aura perdu la moitié de son activité, c'est-à-dire, le temps au bout duquel la moitié de ses atomes se seront désintégrés.

En effet, à chaque isotope de période déterminée, correspond un rayonnement β ou γ ou les 2, ces rayonnements étant spécifiques du radio-élément.

On voit que l'énergie du rayonnement est en relation étroite avec la période de l'émission. L'intensité est une grandeur proportionnelle à la quantité de l'élément émetteur.

Dans une étude, où le temps nécessaire pour que la réaction s'accomplisse est long, un radioélément de courte période ne pourrait être utilisé car la radioactivité serait trop faible ou aurait complètement disparu à la fin de la réaction. Dans ce cas on devra utiliser un isotope ayant une période suffisamment longue, de telle façon qu'il reste assez d'activité à la fin de la réaction étudiée.

Il faut remarquer, cependant que l'on a avantage à utiliser un radioisotope dont la période soit la plus courte possible, tout en tenant compte des données ci-dessus. En effet, dans les études où l'on utilise les radioéléments, il y a un danger permanent : la contamination. Sans parler du danger dû à l'action du rayonnement sur l'opérateur, il faut tenir compte de la contamination du matériel expérimental ou autres qui, soumis au contact des substances radioactives ne pourra être utilisé à nouveau qu'après avoir subi une mise au rebut temporaire et un lavage énergique (*). Si l'on ne tient pas compte de ces prescriptions, on risque toujours une perturbation dans des expériences ultérieures.

En conséquence, il est évident que l'on a intérêt à n'utiliser que le minimum de radioélément correspondant à une période assez courte et une activité minimum, permettant néanmoins de mener dans d'excellentes conditions le problème à l'étude.

L'intensité de la radiation sera aussi un facteur à considérer, car elle devra être suffisante pour permettre une détection commode avec les détecteurs couramment utilisés.

Un grand nombre d'éléments, dont certains possèdent plusieurs isotopes radioactifs doués d'une période et d'une énergie de radiations satisfaisantes, pourront être utilisés efficacement dans les études avec les « indicateurs ».

Parmi les principaux éléments utilisés, il semble que seuls, l'oxygène et l'azote n'aient pas d'isotopes radioactifs satisfaisants. Pour l'oxygène, on connait deux isotopes ^{15}O et ^{19}O, dont les périodes sont respectivement de 126 sec et 31 sec ; pour l'azote les isotopes radioactifs connus sont ^{16}N et ^{17}N de période 7 et 4 sec. L'hélium et le lithium n'ont pas d'isotopes dont la période soit plus longue qu'une seconde ($^{6}_{2}He$ 0,8 sec. — $^{8}_{3}Li$ 0,89 sec.)

A défaut d'isotopes radioactifs convenables, pour l'azote et l'oxygène, une très bonne technique consiste à utiliser les isotopes stables

(*) Consulter *Radioactive Tracer Technique*, Geo K. Schweitzer et Ira, B. Whitney, D. Van Nostrand Company, Inc. 1949.

comme traceurs, que l'on détecte par leur masse, après avoir effectué une concentration isotopique, en ^{18}O et ^{15}N (proportion naturelle de ces isotopes $< 0{,}1$ %). Pour le carbone, on peut utiliser ^{13}C dont la proportion naturelle est comprise entre 1 et 5 % ; le deutérium (proportion inférieure à 0,1 %) pour l'hydrogène car le tritium ne semble pas avoir des propriétés tout à fait identiques à celui-ci.

Dans les exemples d'applications que nous allons donner, nous classerons ceux-ci en deux groupes :

1° l'isotope radioactif est utilisé comme moyen d'étude (indicateur) ;

2° l'isotope radioactif est utilisé comme source de rayonnement.

I. - APPLICATION DES ISOTOPES RADIOACTIFS COMME MOYEN D'ÉTUDE

1. - Application des isotopes radioactifs à la chimie

A. — Etude du mécanisme des réactions chimiques.

La méthode des indicateurs radioactifs fournit un puissant instrument d'étude dans la détermination du mécanisme de réactions chimiques et notamment des réactions d'échange isotopique. Dans ce domaine, les traceurs ont permis de contribuer largement à éclaircir certains problèmes devant lesquels les méthodes classiques de la chimie restaient impuissantes.

a) *Réactions d'échange isotopique* (*)

Grâce à cette méthode, on peut étudier divers problèmes tels que la stabilité et la nature des liaisons chimiques de molécules simples ou complexes ; les réactions d'échange apparaissant, en effet, comme un cas particulier de réactions chimiques dont les manifestations ne sont pas visibles pour le chimiste classique.

La cinétique et le mécanisme des réactions pourront être étudiés et fournir des « données essentielles sur la dynamique chimique » et la synthèse de ces dernières et celles obtenues par d'autres méthodes permettront d'interpréter d'une façon plus précise le mécanisme des réactions chimiques.

Actuellement, Haissinsky (1) définit les échanges isotopiques « comme le remplacement d'un atome dans un édifice moléculaire, par un autre atome de même numéro atomique mais de masse différente, provenant d'un même ou d'un autre édifice moléculaire ».

Les premières études datent de 1915. Hevesy (2) montre, en effet, à l'aide du ^{212}Pb (Th. B) (*), qu'un rapide échanges d'atomes de

(*) Consulter M. Haissinsky, *Journ. Chim. Phys. Fr.*, 1950, 47, 11/12.
(*) Voir page (94).

plomb, a lieu entre le nitrate et le chlorure en solution aqueuse, ce dernier étant isolé, par cristallisation, du milieu réactionnel.

Depuis la découverte des radioéléments artificiels, ces études ont pris un développement considérable. Un nombre toujours croissant de travaux témoigne de l'efficacité de la méthode.

En chimie minérale, les premières études avaient un caractère purement qualitatif ; les problèmes d'échange isotopique n'étaient pas étudiés par des méthodes permettant d'obtenir des données quantitatives sur la cinétique des réactions.

On a montré, avec le $^{35}S^*$, comme traceur, qu'il n'y avait pas d'échange d'atomes de soufre entre l'ion des sulfures et l'ion des sulfates, l'ion des sulfites et l'ion des sulfates, quand on maintenait ces substances en contact pendant 36 h., à la température de 100°, mais un échange lent entre l'ion des thiosulfates et l'ion des sulfites à température ambiante, cet échange devenant rapide à 100°. L'ion des sulfures et l'ion des thiosulfates échangent lentement leurs atomes de soufre à 100°. Un échange rapide à 100° est observé entre le soufre et le monochlorure de soufre (3).

De même, un échange complet d'atomes de fer a lieu entre l'ion ferreux et l'ion ferrique en solution chlorhydrique 6 N (4) mais aucun échange entre l'ion Fe^{+2} et l'ion $Fe(CN)_6^{-4}$ et entre l'ion Fe^{+3} et l'ion $Fe(CN)_6^{-3}$ (5).

A l'aide de la méthode des indicateurs, on a pu mettre en évidence des échanges extrêmement rapides, ce qu'aucune méthode courante ne permettait de faire, notamment entre l'ion des iodures et la molécule d'iode (6), l'ion des chlorures et la molécule de chlore (7) ; l'ion des bromures et la molécule de brome (8), à température ambiante ; la molécule de brome et l'acide bromhydrique soit en phase gazeuse, soit en solution dans du tétrachlorure de carbone anhydre (9).

Des hypothèses de mécanismes d'échange ont été proposées; nous signalerons le cas de l'échange rapide observé entre l'ion I^- et la molécule I^2 à l'aide du radioiode 127 qui peut s'expliquer en admettant la formation d'un complexe intermédiaire (échange par association (*)) de la forme I_3^-*, lequel par dissociation donne à nouveau le système initial $I^{2*} + I^-$ ou $I^2 + I^{-*}$. Les échanges par association pourront être de plusieurs types. Ces échanges pourront s'effectuer par transfert électronique, c'est le cas, par exemple de l'échange d'atomes de fer dans le système Fe^{+2}/Fe^{+3} ou l'échange pourra être expliqué par transfert d'électrons entre les deux ions ; ou par transfert d'atomes comme le montre l'échange d'atomes de soufre observé dans le système composé de la molécule de bichlorure de soufre et de la molécule de

(*) Ainsi appelé, parce que l'on admet, qu'au cours d'un choc, une des deux molécules peut venir au voisinage de l'autre, pour former une molécule composée ou complexe résultant de « l'association » des deux molécules initiales. L'énergie d'activation de cette union est formée par l'énergie de choc et du degré de celle-ci résultera le caractère « d'association » plus ou moins intense entre les deux molécules.

chlorhydrine sulfurique, qui semble avoir lieu par simple transfert d'atomes d'oxygène de la molécule de chlorhydrine sulfurique à la molécule de bichlorure de soufre (10) ou enfin par réarrangement intramoléculaire.

Une seconde hypothèse fait intervenir une dissociation préalable d'une des deux molécules (échange par dissociation) ; c'est le cas par exemple, de l'échange observé entre PCl_5 et Cl_2 en phase gazeuse (12) qui semble s'effectuer par l'intermédiaire de la réaction d'équilibre suivante :

$$PCl_5 \leftrightarrows PCl_3 + Cl_2$$

Pour une compréhension plus complète de ces phénomènes et pour obtenir des données plus précises, il était nécessaire de faire une étude quantitative de certaines de ces réactions.

En suivant l'évolution de la réaction en fonction du temps, de la température, de la concentration des constituants on a pu, à l'aide de la méthode des indicateurs et des phénomènes d'échange, mesurer les constantes de vitesse et les énergies d'activation.

Ames et Willard ([13]) ont étudié la cinétique de l'échange entre l'ion HSO_3^- ou SO_3^{-2} et l'ion $S_2O_3^{-2}$ (0,2 à 0,02 M) à 100°, en solution aqueuse à forme ionique constante (*) et aux pH de 5 à 12. Ils ont montré que l'énergie d'activation était de 15 Kcal/mol, et que la réaction était du 1er ordre par rapport aux ions sulfurés.

Norris ([14]) évaluée à 22 Kcal/mol., l'énergie d'activation pour l'échange entre SO_4H_2 à 97,2 % et SO^2 gazeux.

L'échange entre les ions céreux (0,00198 M) et ériques (0,00187 M) en milieu nitrique 6,18 M donne une énergie d'activation de 13,4 K cal/mol ([15]).

En chimie organique de nombreuses études de cinétique ont été faites. Citons par exemple, les échanges entre l'ion des iodures et l'iodure de méthyle, l'iodure d'éthyle, l'iodure de cyclopentyle, cyclooctyle en série aliphatique et alicyclique ; les échanges, entre l'ion I^- et l'iodobenzène, les para, ortho, méta nitroidobenzène en série aromatique ([16]).

Pour certaines de ces études, on a montré l'influence du solvant, de la température, de la nature et de la surface de la paroi, etc., sur l'ordre de la réaction.

(*) La force ionique I d'une solution caractérise la concentration totale des ions dans la solution. Elle est égale, par définition à $\frac{1}{2} \Sigma Z^2_i C_i$ où Z^2_i est la charge de l'ion considéré et C_i sa concentration. Pour compenser les variations de force ionique d'une solution, au cours des réactions et particulièrement au cours de dilution, on ajoute une quantité connue d'un électrolyte indifférent. Les ions correspondants qui ne doivent en général pas former de complexes ou de composés peu solubles n'interviennent pas dans les réactions. Dans le cas présent, la constance de la force ionique est obtenue par addition de chlorure de sodium.

Pour plus de détails sur ce sujet, se reporter à G. Charlot-R. Gauguin (*Les méthodes d'analyse des réactions en solution*, Paris, Masson, 1951).

La possibilité d'obtenir des activités importantes sur du radiocarbone 14, a donné un essor à la méthode d'étude des phénomènes d'échange sur les composés carbonés. Avec C^{11} on avait pu montrer qu'il n'y avait pas d'échange d'atomes de carbone dans le système CO/CO_2 en 1 h. à 200°C (*) ([17]), C^{13} et C^{14} ont permis de mettre en évidence un échange considérable entre l'anhydride carbonique et un précipité de carbonate dans une atmosphère humide (ceci semble s'expliquer par l'intermédiaire de l'acide carbonique qui s'échangerait avec le carbonate) ([18]). Cette étude a été d'un grand intérêt, car elle a permis d'expliquer la perte d'activité que subissent les précipités de $C^{14}O_3Ba$ **).

b) *Détermination du mécanisme des réactions chimiques* (***).

En chimie minérale, deux exemples nous permettront d'illustrer la méthode, soit la réaction suivante :

$$IO_4K + {}_3IK + H_2O \rightarrow I_2 + IO_3K + {}_2KOH$$

où il s'agissait de montrer d'où proviennent les atomes d'iode formant la molécule I_2 ; viennent-ils de IK ou de IO_4K ? Aucune méthode habituellement connue n'était capable de résoudre ce problème. Par contre, si l'on utilise de l'iodure de potassium contenant du radioiode on pourra à la fin de la réaction et après séparation évaluer l'activité portée par les différentes molécules du second membre. En fait, il a été montré que, dans certaines conditions expérimentales, les atomes d'iode de la molécule I_2 provenaient essentiellement des atomes d'iode de la molécule IK, car seuls les atomes d'iode de la molécule I_2 étaient radioactifs ([19]).

Une autre réaction ([20]) $SO_2 + SCl_2 \rightarrow SOCl_2 + SO_2$ où il s'agissait de montrer d'où provenaient les atomes de soufre de la molécule $SOCl_2$, de SO_2 ou de SCl_2, a été étudiée d'une manière analogue en utilisant

(*) Il est nécessaire de noter cependant que dans certaines conditions expérimentales, J. T. Kummer (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1947, 69, 2239) utilise la possibilité d'échange d'atomes de carbone entre CO et CO_2 pour préparer du C*O.

T. H. Norris et S. Ruben (*Jour. Chem. phys.*, 1950, 18, 12, 1595) suivent entre 800 et 900° C l'échange entre CO et CO_2 à l'aide du C^{14}. Ils montrent que l'énergie d'activation de cette réaction est de 77 Kcal.

(**) Rappelons, à ce propos, que le carbonate de baryum est la forme chimique la plus couramment utilisée pour précipiter, en vue de la mesure de la radioactivité, le radiocarbone 14 contenu sous d'autres formes dans un système à l'étude. Des pertes anormales d'activité avaient été observées dans la mesure radioactive de ces précipités de radiocarbonate quand on ne prenait aucune précaution (échantillons non isolés de l'atmosphère du laboratoire par exemple, après précipitation). Une étude systématique de ce phénomène a permis de mettre en évidence un échange considérable d'atomes de carbone entre le radiocarbone du carbonate et le carbone de l'anhydride en atmosphère humide. On pu alors remédier à cet inconvénient en conservant les échantillons de carbonate dans un dessicateur, à l'abri de l'air humide. Yankwich P. E., *A.E.C.D.*, 1841, 1948.

(***) Consulter Arnstein H. V. R. et Bentley R. *Nucléonis* U. S. A. 6-11-1950 Daudel P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3/4. 23 D - 1952.

le $^{35}S^*$ comme indicateur. Il apparait alors, qu'au début de la réaction, dans les conditions expérimentales utilisées, les atomes de soufre de $SOCl_2$ proviennent essentiellement de SCl_2. Ce résultat serait en accord avec l'hypothèse qui consisterait à expliquer le mécanisme principal de la réaction comme un simple transfert d'atomes d'oxygène de la molécule d'anhydride sulfurique à la molécule de bichlorure de soufre.

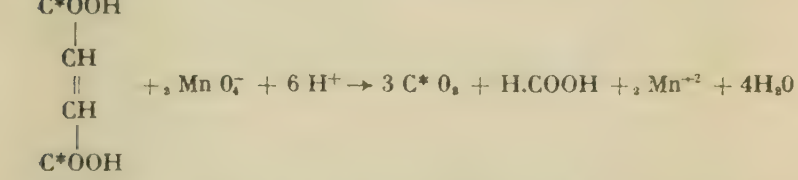
En chimie organique, la découverte du radio-carbone 14 de période environ 5.000 ans a permis d'étudier et d'approfondir certains mécanismes qui restaient jusqu'à ce jour difficilement explicables.

Nahinsky et ses collaborateurs ([21]) nous donnent un premier exemple dans l'étude de l'oxydation du propionate par le permanganate en milieu alcalin, qui conduit à la formation de carbonate et d'oxalate.

A priori, on peut penser que le carbonate est formé à partir du groupement carboxyle du propionate. Cependant, en utilisant du propionate marqué avec du 14 C, dans le groupement carboxyle, les auteurs précités ont montré que seulement 25 % du carbonate est formé par cette voie. Par contre, si l'oxydation a lieu en milieu acide par du bichromate de potassium, on trouve que tous les atomes de carbone de l'ion CO_3^{-2} proviennent du groupement carboxyle. Ces faits indiquent que les deux réactions d'oxydation s'effectuent par deux mécanismes différents.

L'acide fumarique, doublement marqué sur les atomes de carbone des deux groupements carboxyles, permet à Allen et Ruben de préciser le mécanisme de la réaction d'oxydation de cette molécule ([22]). En milieu sulfurique 1,5 N, l'oxydation par le permanganate de potassium semble montrer que l'acide formique est toujours formé à partir des atomes de carbone secondaires, tandis que l'anhydride carbonique, à partir des atomes de carbone du groupement carboxyle.

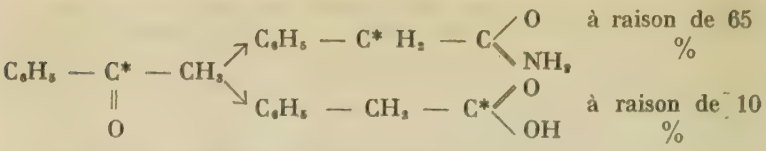
La réaction peut se schématiser comme suit :



Dauben et ses collaborateurs ([23]) suivent, à l'aide du radiocarbone 14, le mécanisme de la « réaction de Willgerodt sur l'acétophénone (formation d'amide par action d'un mélange constitué par du soufre et de l'ammoniaque sur l'acétophénone en milieu pyridinique à 170° pendant 6 h.).

Ils montrent que les deux substances (amide et acide) ne sont pas formées par le même mécanisme et ne résultent pas entièrement l'une de l'autre par hydrolyse.

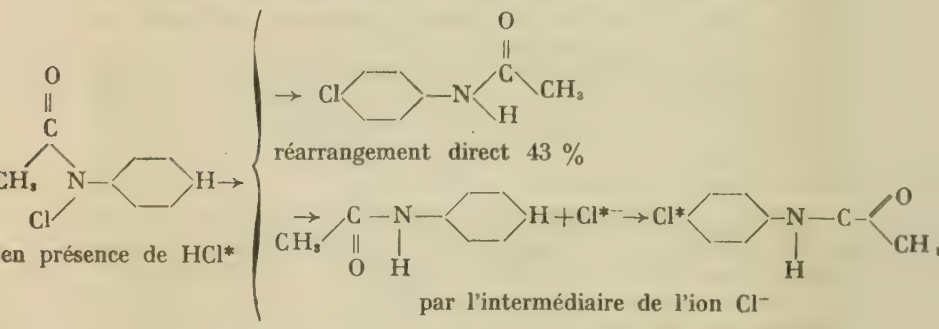
La réaction peut se représenter comme suit :



c) *Etude de réarrangements moléculaires*

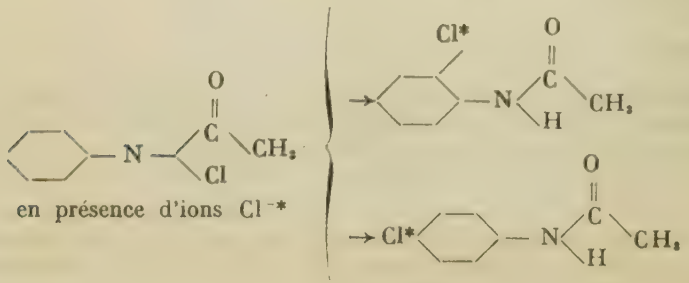
Olson ([24]) a étudié le réarrangement de l'acétylchloroaminobenzène en présence d'acide radiochlorhydrique et montré que, dans certaines conditions expérimentales, le réarrangement de cette molécule a lieu par combinaison de deux mécanismes ; la réaction s'effectuant dans la proportion de 43 % par réarrangement direct et de 57 % par l'intermédiaire de l'ion Cl^-.

Ces deux mécanismes peuvent être schématisés comme suit :



Le même auteur montre ([25]) à l'aide du radiochlore que dans certaines conditions, les chloroacétanilides para et ortho sont produits par un mécanisme intermédiaire ou intervient l'ion Cl^- du chlorure alcalin et non par réarrangement intramoléculaire du N — chloroacétanilide.

Le schéma suivant montre la réaction globale :



d) *Etude des phénomènes d'isomérisation catalytique, polymérisation, alkylation, cracking. Réaction de Fischer-Tropsch*

Les isotopes radioactifs ou non, et en particulier ceux du carbone et de l'hydrogène sont d'une grande efficacité pour étudier ces différents phénomènes.

Mac Mahon et Hine ([26]) ont étudié le mouvement des atomes de carbone à l'intérieur d'une molécule pendant le processus d'isomérisation sous l'influence du chlorure d'aluminium à température ambiante. Avec le chlorure de butyltertiaire marqué avec ^{14}C, ces auteurs montrent, dans des conditions expérimentales suffisamment brutales, une migration de l'atome marqué dans la molécule finale :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3-C^*-Cl \\ CH_3 \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3-C-Cl \\ C^*H_3 \end{array}$$

Avec le 2 méthyl-2 chlorobutane 2-^{14}C, ils mettent en évidence une migration de l'atome marqué tout au long de la chaîne de réaction d'isomérisation.

Smith ([27]), à l'aide du radiosoufre 35 étudie le mécanisme de polymérisation d'une émulsion de styrène amorcée par du persulfate de potassium. La polymérisation du styrolène amorcée par un peroxyde est suivie à l'aide du radiobrome par Pfann ([28]) qui trouve 1 à 3 atomes de brome par chaîne, ceci étant en accord avec des déterminations gravimétriques.

Tous ces résultats montrant clairement la valeur de la méthode des indicateurs pour étudier les problèmes de mécanisme, il nous paraît inutile de nous étendre plus longtemps et nous terminerons ce chapitre, par quelques mots sur la synthèse de Fischer-Tropsch.

ÉTUDE DU MÉCANISME DE LA RÉACTION DE FISCHER-TROPSCH

La réaction de Fischer-Tropsch est utilisée dans la production d'essence synthétique et autres substances organiques. Ce procédé est extrêmement important quand on sait que l'essence est une des matières premières les plus couramment utilisées et que l'on n'a aucun doute sur les richesses pétrolifères du globe terrestre.

Le principe de la synthèse consiste à faire réagir le gaz naturel ou un gaz provenant de la combustion du charbon dans un mélange d'air et d'oxygène, sur de l'oxygène très pur, sous pression et aux environs de 1.500° C ; le mélange oxyde de carbone et hydrogène est ensuite passé sur un catalyseur (Fe, Co ou Ni) pour donner des carbures légers, lourds et autres molécules hydrocarbonées.

On supposait que lors de cette synthèse, on passait par la formation intermédiaire de carbures métalliques dus à la réaction entre les molécules gazeuses et la surface du catalyseur, lequel était ensuite réduit par l'hydrogène.

En fait, Kummer ([29]) a détruit cette hypothèse en utilisant le ^{14}C comme indicateur. Il montre, dans le cas de la catalyse par le Fer, que seulement 10 % de l'hydrocarbure apparaît comme formé à partir d'un carbure. En conséquence, le pourcentage de la réaction s'effectuant par réduction du carbure, semble être de l'ordre de 16 %, ce qui montre que la plus grande partie des produits synthétisés est formée par un procédé différent de la réduction d'un carbure intermédiaire.

Récemment ([30]), on a démontré que la synthèse d'hydrocarbures sur la surface des catalyseurs de Fischer-Tropsch peut avoir lieu par formation intermédiaire de composés organiques oxygénés. Par exemple, on suppose que l'alcool éthylique pourrait être un intermédiaire. Par utilisation d'alcool renfermant du radiocarbone 14, on a été amené à penser que l'oxyde de carbone et l'hydrogène se combineraient au contact du catalyseur pour donner des alcools simples, ceux-ci serviraient ensuite de point de départ à la formation de molécules hydrocarbonées, par addition successive d'atomes de carbone.

Le radiocarbone 14 a permis aussi d'obtenir des renseignements sur la nature de ces synthèses (localisation de la position du ^{14}C dans une molécule, produite au cours de cette synthèse, par pyrolyse partielle) ([31]).

En conséquence, il est clair que dans ce domaine, les radioisotopes sont du plus haut intérêt car ils permettent de comprendre le rôle des catalyseurs et le mécanisme des différentes réactions de Fischer-Tropsch.

B. — Cinétique de réactions chimiques.

Comme nous l'avons vu précédemment, les radioisotopes avec l'aide des réactions d'échange isotopique sont d'une grande utilité pour étudier la vitesse d'une réaction chimique.

Wilson et Dickinson ([32]) ont de cette manière établi la loi et évalué les constantes de vitesse à l'équilibre de la réaction :

$$As\ O_3\ H_3 + I_3^- + H_2O \underset{b}{\overset{a}{\rightleftarrows}} As\ O_4\ H_3 + 3\ I^- + 2\ H^+$$

en mesurant les vitesses d'oxydation et de réduction à l'équilibre.

La théorie de l'équilibre dynamique donne $K = \frac{k\,a}{k\,b}$ où K est la constante à l'équilibre, *ka* et *kb* les constantes de vitesse pour la réaction directe et la réaction inverse. Par les mesures cinétiques ordinaires K ne peut être mesuré que loin de l'équilibre.

Pour étudier cette réaction, les auteurs ont utilisé de l'arsenic radioactif et mesuré la vitesse d'échange entre les ions arsenieux et les ions arséniques en présence d'iode.

Les résultats ont montré que la constante de vitesse, calculée pour ce système à l'équilibre, est pratiquement la même que celle que Liebhafsky ([33]) avait déterminée par les mesures ordinaires, loin de l'équilibre :

$$Rb = 0{,}071\ (H_3\,As\,O_4)\ (H^+)\ (I^-)\ \text{par Willson}$$
$$Rb = 0{,}057\ (H_3\,As\,O_4)\ (H^+)\ (I_-)\ \text{par Liebhafsky.}$$

La chaleur d'activation calculée par Liebhafsky donne 14.300 calories par molécule, les mesures par échange donnent la valeur de 14.100.

C. — Détermination d'une structure moléculaire.

Avec l'aide des indicateurs radioactifs et des phénomènes d'échanges isotopiques, des problèmes tels que la détermination des structures moléculaires peuvent être résolus.

C'est ainsi que Buch-Andersen ([34]) a pu étudier la structure moléculaire de la molécule de thiosulfate. Le problème consistait à déterminer si les deux atomes de soufre de cette molécule étaient équivalents. La molécule de thiosulfate était synthétisée par dissolution de radiosoufre 35 dans du sulfite de sodium. Si les deux atomes de soufre étaient équivalents, on devait après destruction de la molécule de thiosulfate, retrouver l'activité initiale également répartie, entre le soufre et le sulfite.

En fait, la totalité de l'activité est retrouvée sur la molécule de soufre, ce qui conduit à admettre que les deux atomes de soufre de la molécule de thiosulfate ne sont pas équivalents.

Ames et Willard ([35]) ont confirmé la non équivalence des atomes de soufre dans cette molécule, car il n'y a pas d'échange entre les 2 atomes de soufre de la molécule du thiosulfate à 125° pendant 5 h.

Nous signalerons également le cas de l'étude de l'équivalence des atomes d'iode dans la molécule complexe $Hg\,I_4\,K_2$ à l'aide du radioiode, sous forme d'iodure. Dans ce cas, quoiqu'ayant observé une équivalence des atomes d'iode, il y a lieu d'être prudent car on a montré qu'un échange rapide prend place entre le complexe et l'iodure et les résultats obtenus sur l'équivalence peuvent être uniquement dus à un phénomène d'échange ([36]).

Grumbert ([37]) ,utilise les radioéléments pour éclaircir quelques problèmes de la chimie des complexes. Il montre que tous les atomes de brome dans $K_2\,Pt\,Br_4$ et $K_2\,Pt\,Br_6$, s'échangent avec BrK ou le brome, ceci indiquant probablement que les 4 positions coordonnées dans l'octaèdre $Pt\,Br_6$ sont équivalentes.

En conclusion, cette méthode est très utile mais il faut se méfier et ne l'utiliser qu'avec une extrême prudence dans le cas d'une molécule symétrique ([36]).

D. — Etude des phénomènes d'autodiffusion.

L'étude des phénomènes d'autodiffusion est l'une des premières applications de la méthode des indicateurs. Dès 1925, Hevesy et ses collaborateurs ([38]) étudient la diffusion du plomb radioactif dans du plomb inactif par la méthode des traceurs à la place de la méthode d'analyse par spectroscopie utilisée habituellement pour mesurer la vitesse de diffusion. Ils utilisent du plomb contenant du thorium B comme indicateur ; ils pressent celui-ci sur une feuille mince de plomb inactif qui est juste de l'épaisseur suffisante pour arrêter tous les rayons α. Au fur et à mesure que la diffusion progresse une activité α apparaît et croît à la surface de la feuille. Ils montrent ainsi que le coefficient de diffusion est de 0,6 10^{-6} cm²/ jour à 260° C et de 2,5 10^{-6} à 300° C.

De la même manière, Mac Kay a étudié la diffusion du bismuth dans le bismuth à l'aide du thorium C (*).

Dans le cas de la mesure du coefficient d'autodiffusion d'un ion métallique par la méthode des échanges isotopiques, la technique générale consiste à plonger dans une solution d'une de ses sels radioactifs (**) une lame de métal extrêmement pur, préalablement soigneusement polie.

Les variations de l'échange sont étudiées en fonction du temps, de la température, de la concentration, de l'acidité, de l'anion, de l'état de la surface. Les mesures de la radioactivité des éléments du système après un temps de contact entre métal et solution, suivies d'une séparation, permettent de définir le pourcentage d'échange, les constantes de vitesse de la réaction et enfin le coefficient d'autodiffusion (***).

Des variantes de cette technique ont été appliquées avec succès par de nombreux auteurs, notamment avec les cristaux (Pb^{++}/Pb I_2, Pb Br_2), les oxydes (Pb/PbO, Zn/ZnO), les halogénures (Ag/Cl Ag, Br Ag) les silicates (Ca^{++}/silicates), les sulfates (Ag/SO_4Ag_2) ([39]).

(*) Rappelons que le thorium B est l'isotope radioactif du 212 Pb et le thorium C celui du 212 Bi.

(**) Une très bonne méthode consiste à renouveler les expériences avec la lame radioactive afin d'éliminer les causes d'erreur dues, par exemple, à une attaque de la surface métallique.

(***) Peschansky dans ses études sur le soufre définit le pourcentage d'échanger par la relation :

$$x = \frac{a_2}{a_1 + a_2} \cdot 100 \ \%$$

où a_1 représente l'activité spécifique de la phase initialement radioactive, a_2 de l'autre phase, dans les mêmes conditions physico-chimiques. L'échange total x_∞ égale 50 %. Dans son cas particulier, la loi cinétique est du premier ordre, de la forme :

$$-kt = ln \frac{x_\infty - x}{x_\infty} + \text{constante.}$$

Selon Zumiens (*Arkiv-Kenni. Mineral. Geologi*, 1945, 20 A, 18), la théorie de la diffusion appliquée aux échanges hétérogènes indique que la constante de vitesse k est liée au rayon r (dimension des grains) et au coefficient de diffusion D par la relation :

$$\frac{1}{k} = \frac{r^2}{\pi_2 D}$$

Récemment, Peschansky [40] a déterminé par la méthode des échanges isotopiques, à l'aide du radiosoufre 35, le coefficient d'autodiffusion du soufre entre le soufre monoclinique et les ions polysulfurés entre 100° et la température de fusion. Le coefficient d'autodiffusion du soufre monochimique est alors de 1,183 10^{-14} cm²/sec. à 103° et de 10,72 10^{-14} cm /sec. à 115° (se reporter à (***) de la p. précédente).

Par une technique similaire, l'auteur détermine les coefficients d'autodiffusion de l'argent et du soufre dans le sulfure d'argent avec, soit du radioargent (Ag_2S/NO_3Ag^*) soit du radiosoufre (SAg_2/S^*Na_2) [41]

E. — Analyse chimique (*).

Les traceurs utilisés comme méthode d'analyse qualitative ou quantitative se sont révélés d'un intérêt considérable, soit en tant que méthode nouvelle ou simplement comme moyen de contrôle des méthodes existantes (voir séparation).

Deux traits dominants caractérisent cette nouvelle méthode : d'une part, la sensibilité, due à la possibilité de doser de très faibles quantités d'éléments en présence de masse importante d'autres éléments et d'autre part, la spécificité, due aux valeurs caractéristiques propres du rayonnement émis.

D'autres avantages, tels dans certains cas, la possibilité de faire un dosage sans détruire l'échantillon (*), contribuent largement à montrer l'intérêt de la méthode.

Deux cas sont possibles en principe : ou bien l'élément à doser est radioactif naturellement (K, U) ou bien, on le rend radioactif artificiellement. Nous examinerons essentiellement le second cas.

Soulignons tout d'abord la méthode dite « par radioactivation », qui consiste à irradier directement le mélange dont on veut déterminer

---

(*) Pour de plus amples détails sur les applications des indicateurs radioactifs à l'analyse, consulter :

P. Sue, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, 576, D9.
P. Daudel, *Anal. Chim. Acta*, 1951, 5, 426.
C. L. Gordon, *Anal. Chem. U. S. A.*, 1951, 23, 1, 81.
F. P. W. Winteringham, *Nature G. B.*, 1951, 168, 4265.
W. Herr, *Angew. Chem. Dtsch.*, 1951, 63, 20, 493.
G. D. Calkins, *Ohio J. Sci.*, 1952, 52, 3, 151.
J. E. Jr. Hugdens, *Anal. Chem. U. S. A.*, 1952, 24, 11, 1704.

(*) Il est nécessaire, néanmoins, de disposer d'un élément à doser dont la section efficace soit suffisamment grande et la méthode de mesure suffisamment sensible afin de travailler avec des activités permettant des mesures commodes.

La section efficace σ est la probabilité que possède le neutron incident d'effectuer une réaction nucléaire dans l'unité de temps. Le nombre de réactions nucléaires n produit par capture de neutrons, dans l'unité de temps est proportionnel à la section efficace σ, au nombre de neutrons incidents $n1$, traversant l'unité de surface et au nombre de noyaux $n2$ rencontrés par unité de volume :

$$n = \sigma n_1 \cdot n_2$$

En outre, σ est fonction de l'énergie des neutrons incidents.

la composition puis à étudier la décroissance de l'activité du mélange ainsi que le spectre d'absorption du rayonnement émis.

A partir des courbes de décroissance on peut aisément déterminer les périodes et les isotopes qui leur correspondent. Une étude quantitative peut être effectuée par la même méthode.

Si les éléments à doser possèdent des isotopes radioactifs dont les périodes sont voisines mais dont les spectres diffèrent (cas du mélange ^{24}Na période 14,8 h. ; ^{42}K période 12,4 h.) on fera le dosage en utilisant les courbes d'absorption, dans l'aluminium, du rayonnement de chacun des éléments ([42]).

Dans certains cas, on se trouve en présence d'éléments dont les isotopes radioactifs possèdent des périodes et des énergies sensiblement identiques et où aucune autre méthode, même spectroscopique ne peut être utilisée sans conduire à des valeurs entachées de grosses erreurs. C'est le cas par exemple du Gallium et du Palladium dans les météorites de fer ([43]) (^{72}Ga 14,1 h., 1,17 M.e.v. ; ^{108}Pd 13 h., 1,03 M.e.v. (*)).

Il sera alors nécessaire d'effectuer une séparation chimique avant de faire le dosage par radioactivité.

Une méthode originale de dosage a été mise au point par Daudel, dans laquelle on utilise les phénomènes d'échange isotopique ; le mélange rendu radioactif est mis au contact d'une substance susceptible de donner lieu à un échange isotopique avec l'un des constituants du mélange (on se placera, évidemment dans les meilleures conditions d'échange en ajoutant une forte quantité de la substance inactive). L'activité va se retrouver sur cette dernière qui aura été choisie en sorte qu'on puisse l'éliminer facilement du milieu réactionnel. Après séparation, on comparera son activité à celle d'un étalon et on en déduira la teneur initialement présente.

Cette méthode a été utilisée avec succès à l'échelle microchimique, dans le dosage du mélange (chlorures, bromures, iodures), l'erreur est de l'ordre de 10 % ([44]).

Basée sur le fait que la diminution de l'intensité d'un flux de neutrons est proportionnelle à la quantité d'élément absorbant interposée entre la source et le détecteur, une méthode dite « par transparence aux neutrons » a été mise au point en vue d'effectuer des dosages. Elle consiste à placer dans un flux de neutrons, l'échantillon à doser, contenant un élément absorbeur de neutrons en présence d'autres peu absorbants. Walker a employé cette méthode pour doser le bore contenu dans un carbure de bore ([45]).

Une méthode connue sous le nom de « méthode radiométrique », proposée en 1925 par Ehrenberg ([46]) est utilisable dans le cas où l'élément à doser possède une très faible section efficace ou une période

(*) Energie maximum du rayonnement émis en million d'électrovolts.

trop courte. Celle-ci consiste à utiliser un intermédiaire radioactif (réactif) qui, après action sur l'élément à doser, peut permettre de déterminer la masse de celui-ci en comparant l'activité fixée sur ce dernier à celle d'un étalon préparé à partir du réactif initial.

Sue ([47]), de cette manière, dose 1 mg de magnésium à l'aide du radiophosphate de sodium avec une bonne précision, P. Daudel ([48]) dose quelques milligrammes d'argent à l'aide de radioarsénite de sodium Moureu, Chovin, R. Daudel ([49]) emploient le radioiode 127 pour doser des traces de thallium par le radioiodure de potassium. Ils peuvent doser 5 γ de thallium avec une précision de 10 %, pouvant atteindre 4 % dans les meilleures conditions.

Examinons, pour terminer, une méthode où l'on utilise la variation de l'activité spécifique ou « méthode par dilution isotopique ». Il arrive fréquemment que l'analyse quantitative d'un composé ou d'un mélange ne puisse être faite parce que l'on ne connaît pas de procédés de séparations quantitatifs. Particulièrement pour les mélanges organiques complexes, il n'est pas possible d'isoler un composé désiré avec une pureté suffisante. Dans ce cas, l'analyse peut être faite par dilution isotopique.

A une solution renfermant un mélange de substances, on ajoute un poids connu du composé que l'on veut doser, mais ce dernier étant marqué et possédant une activité connue.

La concentration inconnue du composé initial pourra être alors, déduite de la mesure de la nouvelle activité spécifique du composé que l'on a introduit. Pour cela, il suffit de précipiter la substance que l'on veut doser (la précipitation ne doit pas être nécessairement quantitative) d'en prélever une masse connue et d'en déterminer l'activité spécifique.

La comparaison entre l'activité spécifique initiale et l'activité spécifique finale permettra de calculer la quantité de composé inactif présente dans le mélange initialement inconnu (*).

(*) A une solution renfermant x milligrammes de la substance à doser, on ajoute P milligrammes de la même substance radioactive, possédant une activité a. L'activité spécifique A est égale à a/p. Après la dilution, la nouvelle activité spécifique A' (après pesée et mesure d'une fraction de la substance précipitée) est égale à $\frac{a}{P + x}$ (A et A' sont mesurés sur la même forme chimique). La masse de la substance x initialement présente dans la solution est alors égale à :

$$x = P \left(\frac{A}{A'} - 1 \right)$$

formule qui se simplifie et devient :

$$x = P \left(\frac{A}{A'} \right)$$

quand P est petit devant x, cas le plus favorable pour une bonne précision. On a alors :

$$A' = \frac{a}{P + x} \# \frac{a}{x}$$

Il faut remarquer que la méthode n'est valable que dans le cas ou aucune réaction d'échange ne peut avoir lieu, car dans le cas contraire, il y aurait une réduction de l'activité spécifique du composé.

A l'aide de cette méthode, on a pu aisément doser l'acide glutamique, la glycine dans les hydrolysats de fibrine ([50]), en ajoutant des quantités connues de ces composés marqués soit avec du deutérium, soit avec de l'azote lourd.

Sue a expérimenté cette méthode à l'aide du radio-potassium en dosant le potassium en présence de sodium et lithium ([51]).

Dans certaines conditions, on peut réaliser la méthode inverse, c'est-à-dire doser de petites quantités de matières actives par addition de la même substance inactive ([52]).

LES ISOTOPES RADIOACTIFS UTILISÉS POUR DÉTERMINER L'EFFICACITÉ DES MÉTHODES DE SÉPARATIONS

Les indicateurs radioactifs se sont révélés dans ce domaine très précieux pour contrôler l'efficacité des procédés de séparations chimiques. En effet, si un élément du mélange est marqué, on pourra le suivre aisément à travers les différentes manipulations qu'on lui fera subir (filtration, centrifugation, décantation, précipitation, distillation, dissolution, etc...).

La précipitation qui est une méthode couramment employée en gravimétrie pour doser les éléments demande une parfaite connaissance de son efficacité. La solubilité de composés dits insolubles peut être facilement déterminée au moyen des traceurs radioactifs. Par exemple, dans la précipitation de l'étain à l'état de $Sn_3[Fe(CN)_6]_2$ l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide a été suivi en mesurant à des temps successifs, l'activité spécifique de la liqueur surnageante ; on a pu ainsi montrer que la précipitation était complète en présence de chlorure d'ammonium ([55]).

La précipitation du phosphore à l'état de phosphomolybdate d'ammonium a été étudiée par Ferla, en fonction du pH. Il montre que pour une concentration de 1,5 % en acide nitrique tout le phosphore est précipité ([56]).

Dans la séparation or-platine par l'eau oxygénée on montre à l'aide du radio-or, que quelques % d'or ne sont pas précipités ([57]).

La précision est de l'ordre de 2 % quand la masse de substance ajoutée est inférieure au 1/5 de la quantité à doser ([53]).

Ces formules ne sont valables que dans le cas ou les isotopes utilisés ne modifient pas les masses moléculaires ; dans le cas contraire (isotopes lourds), il faut tenir compte des masses moléculaires dans l'établissement des formules ([54]).

La coprécipitation du cobalt avec S_2Sn a été étudiée, dans différentes conditions expérimentales, avec Co*. En présence d'une forte concentration en ions H^+, on a montré qu'elle était plus petite et négligeable par addition d'acroléine comme agent floculant.

Le radio-glucinium a été utilisé pour trouver que l'aluminium précipité par l'oxine retenait du glucinium à des PH plus grands que 6, tandis qu'en dessous de cette valeur, la coprécipitation n'avait pas lieu.

Le problème de l'adsorption d'un précipité sur un papier a été évoqué par Ishibashi qui étudie l'influence du lavage sur des sels de plomb (marqués par Th B) adsorbés sur un papier. Sur un filtre de 7 cm. de diamètre, il retrouve de 0,1 à 1 γ de Pb, cette quantité résistant à un lavage par 500 cm^3 d'eau ([58]).

Le vieillissement d'un précipité d'halogénures d'argent a été étudié par la mesure de la vitesse de pénétration d'ions halogènes radioactifs ([59]).

D'autres procédés de séparations comme l'extraction par solvant, ont été étudiés par des moyens identiques. Avec le tritium, par exemple, on a déterminé la solubilité de l'eau dans des solvants comme le benzène ([60]).

L'efficacité de la déshydration d'un solvant organique par une substance solide peut être étudié avec le deutérium sous forme de D_2O.

La distribution de petites quantités de substances entre différentes phases a été étudiée dans de nombreux travaux ([61]).

La mesure de l'efficacité de l'opération de distillation est un problème important surtout dans l'industrie ([62]). En effet, dans les colonnes de distillation à haute efficacité il est souvent difficile d'analyser la pureté des produits en haut et en bas de la colonne. L'addition d'un indicateur dans le mélange peut permettre de résoudre le problème. Un procédé similaire peut être utilisé dans la distillation de substances très pures ou les volumes en présence ne seraient plus suffisants pour un contrôle automatique par la température. Schreiber suggère que l'application des indicateurs à la séparation des gaz rares, par liquéfaction de l'air, pourrait accroître l'efficacité de la méthode ([63]).

La méthode des indicateurs radioactifs pourra aussi permettre de déterminer des concentrations de substances qu'il est très difficile ou impossible de réaliser par d'autres méthodes.

Ainsi, Robillard et Daudel ([64]) nous fournissent un excellent exemple en étudiant les dilutions homéopathiques.

Ils utilisent du radio-bromure de potassium en solution aqueuse et étudient la dilution d'une telle solution, selon la méthode de Hahnemann. Ils montrèrent « qu'il y a encore de la substance active dans la 9e solution centésimale Hahnemanienne et la régularité de la décon-

centration par cette technique est telle qu'on doit admettre que la méthode de HAHNEMANN est une méthode exacte donnant des dilutions de titres connus jusqu'à la 18e dilution décimale ».

La dilution d'une solution de colorant peut être aussi déterminée par la méthode des indicateurs. Avec Lissamine, par exemple, en utilisant le sel de sodium radioactif, et en prenant une solution de ce colorant que l'on dilue jusqu'à coloration invisible, on montre que dans cette solution, le colorant peut être aisément déterminé par mesures radioactives du ^{24}Na ([65]).

LES ISOTOPES RADIOACTIFS UTILISÉS DANS L'ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

L'introduction des isotopes radioactifs dans l'analyse chromatographique sur colonne ou sur papier a permis d'améliorer la sensibilité de la méthode. Dans la radiochromatographie sur papier, par exemple, l'identification des taches, que l'on faisait habituellement par colorimétrie, effectuée par mesures radioactives au compteur ou par autoradiographie permet d'abaisser la quantité de matières à analyser du μ g au millième de μg et dans certains cas, plus bas encore ([66]).

La méthode est très simple ; il suffit de faire passer sur la colonne, la solution contenant les sels marqués par leurs isotopes radioactifs pour déterminer directement la quantité de sel retenue sur la colonne, par une simple mesure radioactive et comparaison avec un étalon irradié dans les mêmes conditions.

De cette manière, KAYAS ([67]), a pu faire une séparation quantitative des métaux alcalins qui, en analyse courante est très pénible. En faisant passer une solution des chlorures de ^{24}Na, ^{42}K, ^{86}Rb, ^{134}Cs, sur une colonne échangeur de cations (amberlite IR. 100), après élution par de l'acide chlorhydrique de concentrations croissantes, l'auteur a pu isoler les quatre alcalins qui passent dans l'ordre Na, K, Rb, Cs. La période et le spectre de chacun des éléments sont contrôlés.

La radiochromatographie sur papier s'effectue par un procédé analogue : on prépare sur papier le chromatogramme de la solution contenant les substances marquées et d'une solution étalon renfermant les mêmes substances non marquées. On révèle par colorimétrie ou autres méthodes les substances et l'étalon et l'on détermine la répartition de la radioactivité sur le chromatogramme. La coïncidence de la zone active avec la tache du composé non marqué pourra permettre d'identifier la substance (66).

De cette manière, FINK et ses collaborateurs ont séparé les composés organiques iodés du métabolisme thyroïdien. Les thyroïdes de rats contenant ^{131}I sont prélevées et hydrolysées et le chromatogramme

est fait sur 50 μg. Les taches très séparées, correspondant à la localisation des composés iodés, sont décellées par un compteur ou révélées par autoradiographie ([68]).

Cette méthode qui donne des résultats quantitatifs a énormément facilité les recherches sur la photosynthèse à l'aide du radiocarbone 14 ([69]).

F. — Les isotopes radioactifs utilisés pour déterminer des formules moléculaires.

M. Martin ([70]) a mis au point une méthode de radiomicro-dosages, très simple, permettant de déterminer la formule d'un corps pur sur des masses de l'ordre γ.

La substance doit être préparée à l'aide d'un isotope très actif ; puis on étudie la décroissance et le spectre du rayonnement émis que l'on compare à ceux des étalons préparés dans les mêmes conditions, pour déterminer avec précision la composition de la substance.

Martin détermine de cette manière la formule du bromure de manganèse.

On utilise du radiobrome sous forme d'acide bromhydrique et du radio-manganèse sous forme d'hydroxyde manganeux, tous les deux ayant une forte activité spécifique. Le procédé est le suivant :

1° à une certaine quantité d'acide radio-bromhydrique, on ajoute de la soude, pour obtenir du radiobromure de sodium ; on en pèse 0,1 mg (étalon A).

2° à une certaine quantité d'hydroxyde radiomanganeux on ajoute de l'acide chlorhydrique, pour obtenir le chlorure radiomanganeux ; on en pèse 0,1 mg (étalon B).

3° à une petite quantité d'hydroxyde radiomanganeux on ajoute de l'acide radiobromhydrique, on précipite alors Br^{*2} Mn* que l'on supposera ici de constitution inconnue. On en pèse quelques γ (produit C).

On étudie alors la décroissance de ces 3 produits en tenant compte du fait que le radiomanganèse a une période plus courte que le radiobrome.

Par comparaison de la décroissance du produit C à celles de A et B, on pourra aisément déterminer le rapport des masses de Mn et Br combinées dans Br_2 Mn. Martin a pu de cette façon retrouver la formule classique.

R. Muxart

(A suivre)

LES OLIGO-ÉLÉMENTS DANS LA NUTRITION ET LA CROISSANCE DES MICROORGANISMES

par J. LAVOLLAY,

Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers.

Dans leur ensemble, les matières minérales nécessaires à la nutrition et à la croissance des microorganismes sont généralement encore assez mal connues ; et lorsqu'il s'agit des éléments utiles à l'état de traces ou oligo-éléments, les données restent très fragmentaires. Tandis que les besoins en oligo-éléments des végétaux chlorophylliens sont déjà bien connus et la nécessité absolue du Fe, du Zn, du Mn, du Cu, du Mo et du B largement confirmée, les éléments requis par un très grand nombre de microorganismes sont inconnus.

Cette situation, paradoxale en apparence, tient au fait que les microorganismes hérérotrophes exigent des milieux de culture complexes, très difficiles à purifier en raison de la présence de matières organiques, alors que les végétaux chlorophylliens se développent parfaitement sur des milieux exclusivement minéraux dont la composition peut être mieux définie.

Historique

La première culture d'un microorganisme dans un milieu artificiel paraît avoir été faite par Pasteur (1) qui faisait végéter la levure dans un liquide comprenant du sucre et du tartrate d'ammonium, où les matières minérales étaient apportées par des cendres de levure. Les premières recherches sur la *nature* et les *proportions* des matières minérales qu'il faut introduire dans le milieu de culture d'un microorganisme ont été faites par Raulin (2) sur Aspergillus niger. Elles conduisirent notamment à la connaissance de l'*utilité* du Fe^{++} et du Zn^{++}. Gabriel Bertrand et Javillier améliorèrent les techniques de Raulin ; leurs travaux aboutirent à la démonstration de la *nécessité* de Mn^{++} [Gabriel Bertrand (3)] et de Zn^{++}

Gabriel Bertrand montra que le Mn est indispensable à la formation des conidies. C'est là une condition suffisante pour que l'ion Mn puisse être qualifié d'indispensable pour A. niger. Voir plus bas les critères de nécessité.

[M. Javillier (4)] et de l'*utilité* de Cu^{++} (5), pour la croissance ou pour la formation des conidies d'Aspergillus niger cultivé sur le milieu de Raulin.

La *nécessité* de Fe^{++} fut établie par les travaux de Molisch (1892), Benecke (1895), Steinberg (1919), Roberg (1928), Bortels (1927) ; celle de Mn^{++} confirmée par Steinberg (1935), Schultz (1937) ; la *nécessité* de Cu^{++}, *démontrée* par Bortels (1927), Roberg (1928), Mc Hargue et Calfee (1931), Gollmick (1936), Mulder (1939) ; la *nécessité* de Zn^{++} confirmée par Steinberg (1918), etc... (6).

De plus, Steinberg a établi l'*utilité* de traces de molybdène, au moins lorsque l'azote est offert sous forme nitrique ; l'*utilité* du gallium (qui cependant ne paraît pas confirmée) ; enfin celle du scandium lorsque le carbone est offert sous forme de glycérol. D'autres éléments se montrent parfois utiles, comme le vanadium dans les expériences de D. Bertrand (7).

Le terme « *utilité* » est employé ici pour qualifier un effet favorable sur la croissance : accélération du développement ou élévation du maximum de la récolte, lorsque la *nécessité* n'est pas établie. Souvent l'*utilité* est pourtant un indice de nécessité probable.

A la fin du siècle dernier, suivant une théorie en faveur, l'action stimulante des traces de matières minérales était présentée comme un fait assez général et sans spécificité. Suivant cette théorie, encore invoquée par Pfeffer (1905) pour rendre compte de l'action favorable des sels d'*éléments mineurs*, la stimulation de la croissance était considérée comme une sorte de réaction de l'organisme luttant victorieusement contre un poison.

D'après les idées de Raulin, adoptées et précisées par Gabriel Bertrand et Javillier, les éléments qui, à l'état de traces, augmentaient les récoltes d'Aspergillus, devaient être au contraire considérés comme des *catalyseurs physiologiques*.

Raulin (Thèse, 1870) écrivait : « Cette influence de quantités de matières infiniment petites explique... pourquoi cette Mucédinée acquiert un certain développement dans un milieu où l'on a supprimé l'élément azoté, ou l'acide phosphorique, ou le fer, ou le zinc, etc. ; ce n'est pas que ces éléments soient pour le végétal des excitants utiles dont il peut à la rigueur se passer ; tous, au contraire, sont indispensables, même le zinc, même le fer ; mais ceux qu'on a cru supprimer existent, en même temps que les autres, parmi les impuretés du milieu ; telle est du moins, à mon avis, l'interprétation la plus naturelle des faits. »

Par approximations, Raulin avait longuement cherché à composer un milieu artificiel sur lequel le développement de la moisis-

sure serait aussi rapide et aussi grand que sur des milieux naturels. Lorsqu'il constatait ensuite que la suppression d'un constituant de ce milieu — par exemple du Zn^{++} — conduisait à un développement restreint, l'interprétation la plus logique était la sienne, à savoir que ce constituant était bien un élément utile.

D'autres chercheurs, à l'inverse, constataient qu'il suffisait d'ajouter un sucre aux milieux de culture des végétaux chlorophylliens, renfermant seulement les éléments fondamentaux, pour que les moisissures se développent. Lorsqu'ils vérifiaient que des traces d'autres composés minéraux amélioraient ce développement, ils étaient conduits à ne voir dans ce fait qu'une banale stimulation, opinion qui paraissait d'autant plus logique que l'effet semblait non spécifique.

Il faut reconnaître que, jusqu'aux travaux de Javillier sur le Zn^{++}, les effets obtenus par l'introduction de tel ou tel oligo-élément dans le milieu n'étaient que des *suppléments*. Sur le milieu témoin, les récoltes étaient déjà assez importantes et ce n'est que par une extrapolation, d'ailleurs légitime, que Raulin et ses disciples considéraient que le développement sur le milieu témoin n'était possible que grâce à la présence de l'oligo-élément apporté involontairement à l'état d'impureté avec les autres constituants de ce milieu.

Utilisant une méthode de purification biologique, déjà mise en œuvre par Raulin (*), Javillier ensemença de conidies un milieu sans zinc ajouté et, au bout de quelques jours, sépara le mycélium formé. Le milieu liquide fut alors divisé en deux parties. A l'une d'elles, du Zn^{++} fut ajouté ; l'autre, sans addition, servit de nouveau témoin. Les deux liquides furent ensemencés : tandis que le développement était normal en présence de Zn^{++}, il était *nul* sur le témoin. Javillier montra aussi que le Zn^{++} ne peut être remplacé par aucun autre ion métallique, bien que plusieurs métaux soient capables d'augmenter encore les récoltes (1908-1914). La notion de *catalyseur indispensable* devenait donc une évidence expérimentale et les idées se précisaient.

Beaucoup de progrès concernant les besoins en oligo-éléments des moisissures ont été faits dans les dernières années. Ils sont dus en grande partie au fait que ces microorganismes ont été utilisés comme des réactifs pour l'analyse des sols et des produits biologiques. Souvent ces organismes se sont révélés plus sensibles que

(*) La même méthode avait été, plus tard, utilisée par Molisch dans ses travaux sur Fe++.

les réactifs chimiques pour le dosage des oligo-éléments. Ces récents développements datent pratiquement des recherches de Mulder (8) (1939). Il est curieux de les mettre en parallèle avec l'utilisation de Phycomyces pour le dosage biologique d'une vitamine, suivant question, voir Nicholas (9), Mulder (10), Hewitt (11).

Critères de nécessité et méthodes de recherche

En Physiologie végétale, la recherche a été orientée dans les dernières années vers la détermination des oligo-éléments *indispensables* à la nutrition des végétaux chlorophylliens et l'on a tendance à négliger, peut-être à tort, ceux dont la nécessité n'est pas encore établie.

La *nécessité* d'un élément, en Physiologie végétale, n'est considérée comme démontrée que si certains critères, bien explicités par Arnon (12), peuvent être vérifiés par l'expérience.

Un oligo-élément n'est indispensable que :

1°) si sa carence rend impossible l'accomplissement du cycle végétatif complet, la reproduction comprise ;

2°) si cette carence est spécifique de l'élément en question, ce qui signifie qu'elle ne puisse être guérie ou évitée qu'en apportant cet élément ;

3°) si l'élément est directement impliqué dans la nutrition de l'organisme, ce qui entraîne que l'on ne peut tenir compte d'effets qui seraient exercés par correction d'une condition de milieu défavorable, d'ordre chimique ou bactériologique (*).

* * *

Chez les végétaux chlorophylliens, une manière élégante de pratiquer les essais curatifs en cours de carence consiste à appliquer directement sur le feuillage des solutions diluées d'un sel de l'élément étudié. L'absorption par le feuillage est suivie, ou non, de la guérison des symptômes de carence.

Dans le cas des microorganismes, le troisième critère est difficile à vérifier. Les traitements curatifs ne peuvent généralement leur être appliqués que par l'intermédiaire de leur milieu de culture. On doit donc tenir compte du fait qu'un composé minéral, non indis-

(*) Ce sont du reste les critères auxquels Javillier s'était successivement référé au cours des recherches qui ont abouti à la démonstration de la nécessité du Zn++ pour Aspergillus. L'action directe de Zn++ sur la physiologie de la moisissure avait été, notamment, bien démontrée.

pensable au microorganisme, pourrait agir indirectement sur son développement, soit en créant des conditions de pH ou de potentiel red-ox plus favorables, soit encore en empêchant la précipitation d'un autre élément indispensable, soit même en dissimulant une substance toxique (sulfates, vis-à-vis des ions Ba^{++} ou Pb^{++}, par exemple), soit encore de toute autre manière indirecte (*).

Un exemple historique est donné par les discussions qui eurent lieu au sujet de Zn^{++}. Certains chercheurs avaient cru montrer que l'effet favorable exercé par cet élément sur Aspergillus niger résulte indirectement de l'effet antiseptique qu'il exerce contre d'autres microorganismes, qui se développent dans le milieu sans zinc. Javillier s'attacha à montrer que Zn^{++} intervient directement sur Aspergillus en améliorant l'utilisation du sucre et en exaltant la production d'enzymes (4, 5).

Il serait intéressant de rechercher si la formation de conidies bien pigmentées sur un mycélium resté incolore ou stérile en raison d'une carence en Mn^{++}, en Cu^{++}, ou en Fe^{++}, ne pouvaient être provoquée localement par application, en surface, de gouttes d'une solution diluée de l'élément manquant. On transposerait ainsi, au moins aux champignons, la méthode utilisée chez les végétaux supérieurs.

* * *

Pour mettre en évidence une carence éventuelle, il est nécessaire de purifier au maximum le milieu de culture. Cette purification ne peut être poussée cependant au delà d'une certaine limite, qui est déterminée par la nature de l'ion à éliminer, par la méthode de purification et par la présence — ou non — dans le milieu, de substances organiques capables de complexer cet ion. C'est pourquoi il est rarement possible de préparer un milieu qui soit complètement stérile en raison de l'*absence* rigoureuse d'un ion essentiel.

Lorsqu'il s'agit d'un oligo-élément, la concentration restante, bien que minime, peut suffire encore à assurer un certain développement du micro-organisme. Cet oligo-élément peut d'ailleurs être apporté en quantité appréciable au cours de l'inoculation du milieu. Une petite quantité du précédent milieu accompagne souvent les cellules, et, même, les cellules ensemencées, dont la composition chimique dépend de la composition du milieu sur ou dans lequel elles ont été prélevées, apportent des traces non négligeables de plusieurs oligo-éléments. Par exemple, les conidies d'Aspergillus niger sont

(*) Par exemple en raison d'une interaction avec un constituant présent à concentration trop élevée (interaction parfois désignée sous le nom d'antagonisme).

relativement riches en Fe^{++}, Mn^{++} et Cu^{++}, de plus, leurs teneurs en ces éléments varient très largement avec la composition du milieu de culture. La variation est dans la proportion de 1 à 800 pour le Mn^{++} lorsque la teneur en Mn^{++} du milieu de sporulation varie de 0,0 à 93 mg/litre (Shu et Johnson, 1947) (13).

Il est probable que de telles différences dans la teneur en oligo-éléments des conidies entraînent des variations de la vitesse du développement, surtout au début de celui-ci. Dans le cas du Mn^{++}, la fermentation citrique est, elle-même, modifiée par la teneur en Mn^{++} des conidies ensemencées. Il est donc souhaitable que la composition exacte du milieu où ont été prélevées les cellules ensemencées soit toujours précisée de façon aussi complète que possible ; les résultats ne pouvant être exactement reproductibles que si ce milieu antérieur reste le même. Cette condition paraît aussi importante que celle de l'identité de la souche. Il n'est pas absurde de supposer qu'une quantité suffisante d'oligo-éléments nécessaire puisse se trouver déjà présente dans les cellules ensemencées, masquant ainsi un besoin essentiel en cet élément dans un milieu très purifié. Chez les végétaux chlorophylliens, la graine peut apporter une réserve d'oligo-éléments suffisante pour le développement de la plante ; ceci paraît être vérifié dans le cas du molybdène (Mulder) (*).

La purification du milieu de culture, opération fondamentale, peut être réalisée par différents types de méthodes.

D'excellentes méthodes chimiques ou physico-chimiques ont été mises au point. L'un des premiers principes utilisés consistait à faire entrer l'élément à exclure à l'état de combinaison collo-idéale et à l'éliminer par adsorption. Gabriel Bertrand (14) (1912) éliminait ainsi le Mn^{++} par adsorption de MnO_2 sur PO_4MgNH_4, $6H_2O$. Bortels (1927) (15) éliminait les métaux lourds par adsorption de leurs sulfures sur le charbon actif. La méthode de Steinberg (1919) consistait à autoclaver le milieu avec un excès de CO_3Ca ; les métaux lourds précipités et adsorbés étaient ensuite séparés par filtration.

Les réactifs organiques tels que la 8- hydroxyquinoléine, la dithizone et d'autres formateurs de complexes sont, maintenant, très souvent utilisés pour éliminer les éléments lourds, leurs complexes ou combinaisons étant facilement extractibles par des solvants organiques. On utilise aussi parfois les échangeurs d'ions ; ou la purification par adsorption sur un précipité d'alumine formé

(*) Communication personnelle.

au sein même du milieu (Shu et Johnson) (16). D'excellentes méthodes basées sur les principes précédents ont été mises au point [Voir la bibliographie dans Hewitt (11) ; également chez Waring et Werkman (17) ; des précisions à ce sujet peuvent être trouvées aussi dans l'ouvrage de Foster (18) et dans la revue de Nicholas (9)].

Suivant un autre procédé, l'élément à exclure de la nutrition du microorganisme peut être *immobilisé* dans le milieu en ajoutant à celui-ci un complexeur *spécifique*. Ce procédé n'est utilisable, jusqu'à présent, que pour Fe^{++} dont il existe des complexeurs spécifiques, l'α, α' o-dipyridyle et l'o-phénanthroline [Albert et Gledhill (19)] ; les autres complexeurs ne sont généralement pas spécifiques. Les méthodes dérivant de ce principe ont été très critiquées parce que le complexeur, même spécifique, peut exercer sur le microorganisme une toxicité indépendante de son affinité pour l'ion métallique qu'il immobilise. C'est ce que Mac Leod (20) a montré dans le cas de la phénanthroline chez les bactéries lactiques. S'il pénètre à l'intérieur des cellules, le complexeur peut agir en immobilisant le métal non seulement dans le milieu mais dans les cellules elles-mêmes. L'anion citrique complexe partiellement les ions Mg^{++} dans le milieu de culture des bactéries lactiques [Mac Leod et Snell (21)]. Lwoff et Ionesco (22) ont montré que le citrate inhibe la croissance de Moraxella Lwoffii en bloquant le Mg^{++} à l'intérieur des cellules.

Cependant les effets des complexeurs sont trop multiples et, sans doute, trop différents même suivant l'espèce du microorganisme pour que leur usage soit licite sans étude préliminaire. C'est ainsi que Zentmeyer (23) suggère que l'action toxique de la 8-hydroxyquinoléine pour les moisissures provient de l'immobilisation de métaux indispensables et établit l'action antitoxique du Zn^{++}. Mais Rubbo, cité par Albert (24) trouve que la 8-hydroxyquinoléine, qui complexe le fer, transporte ce métal en grand excès à travers la membrane protoplasmique de Staphylococcus aureus et attribue l'action toxique de l'oxine à l'excès de fer intracellulaire [Voir aussi Rubbo, Albert et Gibson (25)].

La purification du milieu de culture par la méthode biologique, utilisée par Molisch (1892) (26) dans ses travaux sur le fer, et plus récemment par Molliard (1929) (27) a été inventée par Raulin (2) ; elle a permis à Javillier (4) d'établir la *nécessité* du Zn^{++} pour Aspergillus niger (1908-1914). La méthode consiste à faire absorber les traces de l'ion présent à l'état d'impureté par une ou plusieurs cultures préalables du microorganisme sur ou dans le milieu nutritif où l'ion n'a pas été ajouté. Bien qu'elle soit aussi

très largement critiquable parce que la culture préalable modifie la composition générale du milieu et parce que des facteurs organiques de croissance [Schopfer (6)], ou des substances toxiques ont pu y diffuser, cette méthode paraît cependant valable, moyennant certaines précautions. Elle a été récemment utilisée avec succès par Mac Leod et Snell (21) pour la purification du milieu de culture des bactéries lactiques. Le milieu, de concentration doublée, est ensemencé de bactéries et les cellules qui s'y sont développées sont centrifugées après 24 heures. C'est en opérant de cette manière que la *nécessité* de Mg^{++} a été établie dans le cas de Streptococcus faecalis par Mac Leod (28). Pour cet organisme, Mg^{++} est un oligo-élément indispensable dont la concentration optimale est de l'ordre de 40 à 50 μg pour 100 cm^3, soit environ 3 % de la concentration optimale pour A. niger (*).

Activité des ions comme facteurs de croissance

Lorsque la concentration d'un ion indispensable est abaissée assez bas par rapport aux besoins de l'organisme étudié, la croissance du microorganisme est en général ralentie. Suivant le degré de purification et suivant les besoins du microorganisme, la densité de la culture ou la masse de la récolte est, à temps égal et avec un milieu donné, plus ou moins réduite par rapport aux valeurs obtenues avec le milieu non purifié.

Des apports croissants de l'oligo-élément permettront de vérifier le deuxième critère de nécessité : la vitesse de croissance, le développement en un temps donné, sont augmentés progressivement jusqu'à une certaine limite qui représente le *maximum accessible* dans le milieu considéré. Le besoin optimum correspond aux concentrations permettant d'atteindre le maximum. Il est très imprécis.

Dans le cas d'Aspergillus niger, Lavollay et Laborey (29, 30, 31) ont vérifié expérimentalement qu'une relation mathématique simple existe entre la concentration de certains éléments indispensables et le poids de la récolte sèche. La formule $P = A\,(1 - e^{-cx})$ où A représente le maximum accessible, e la base des logarithmes néperiens, x la concentration de l'élément, P le poids de la récolte, c une constante (*coefficient d'action* de l'élément), est applicable au moins à Mg^{++}, K^+ et PO_4^{---}, dans le cas d'un milieu de culture

(*) Cette comparaison montre bien que le degré de purification qu'il faut atteindre pour l'étude d'un élément dépend de la nature du microorganisme étudié. A la concentration de 50$_\mu$g de Mx pour 100 cm^3, A. niger est fortement carencé mais S. faecalis est amplement ravitaillé en cet élément.

renfermant tous les autres aliments en proportions équilibrées. Le calcul des courbes d'action des oligo-éléments ne semble pas encore avoir été fait ; mais les résultats publiés par Mulder (32) concernant l'action de Mo sur la croissance d'Aspergillus niger dans un milieu à azote nitrique, ceux de Hewitt et Hallas (33) et ceux de Nicholas (9) se traduisent par des courbes d'allure semblable ; il est probable qu'elles s'expriment par des relations mathématiques analogues.

Lorsque les traces de l'élément subsistant dans le milieu purifié sont très faibles par rapport aux besoins de l'organisme, la courbe passe par l'origine. Au contraire, lorsque les impuretés sont encore notables par rapport aux besoins, la récolte peut être déjà importante : dans les expériences de Nicholas (9), la courbe d'action du Mg^{++} passe par l'origine ; au contraire, sans Cu^{++} volontairement ajouté, la récolte atteint 25 % du maximum ; et sans Zn^{++} elle est de 13 % ; elle est seulement de quelques pour cent

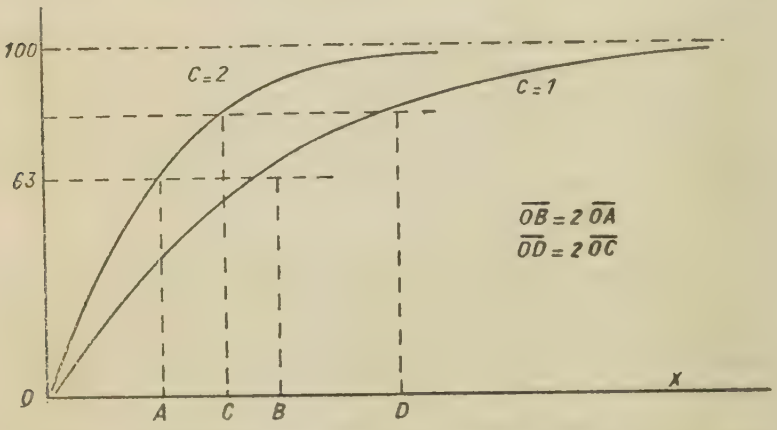


FIG. 1. — Courbes représentant les variations de $P = 100\ (1\text{-}e^{-cx})$ pour $C = 1$ et $C = 2$. On voit que les concentrations conduisant à une certaine fraction du maximum sont inversement proportionnelles aux valeurs de C.

dans les cas de Fe et de Mo. Il est clair que les oligo-éléments ne peuvent être admis avec certitude au rang des éléments rigoureusement indispensables à la croissance que si le progrès des méthodes de purification permet d'atteindre le « contrôle O ». Le cas de Mn^{++} est spécial puisque son « absence » ne se traduit pas par une chute marquée de la récolte ; la sporulation et les caractères du mycélium sont cependant suffisamment modifiés pour qu'il soit considéré comme élément indispensable.

Dans tous les cas où une relation quantitative se vérifie entre la masse de la récolte (ou la densité de la culture) et la concentration d'un ion, le maximum n'est atteint que de façon très progressive ; ce fait conduit à une grande imprécision dans la détermination d'un besoin optimum (optimal requirement). Ce terme se rencontre souvent dans la littérature, pourtant il ne correspond à aucune grandeur mesurable. Pour caractériser le besoin nutritionnel en un élément donné, il convient de déterminer la concentration qui conduit à 50 % ou à toute autre fraction du maximum. Lorsque l'équation $P = A\ (1 - e^{-cx})$ se vérifie, au moins en première approximation, nous choisissons la concentration qui conduit à 63 % A, ou son inverse, qui donne la valeur numérique du coefficient c. L'activité de l'élément est caractérisée par ce coefficient et la courbe d'action entièrement définie par sa valeur si le maximum accessible a été déterminé (30, 31).

Une variation, par exemple du simple au double, de la valeur du coefficient d'action, conduit à des différences dans la valeur de P qui, pour toutes les concentrations supérieures à une certaine valeur de x, sont inférieures aux erreurs expérimentales. Les besoins optima peuvent donc paraître faussement identiques alors que les concentrations conduisant à 63 % du maximum — ou à n'importe quelle autre fraction de celui-ci — diffèrent en réalité du simple au double.

Variations d'activité suivant la composition du milieu

Pour différentes causes tenant à la composition du milieu, la valeur du coefficient d'action d'un élément comme Mg^{++} peut être modifiée. Elle dépend notamment de la concentration globale du milieu de culture, de la concentration en ions NH_4^+, etc... [Lavollay et Laborey (29, 30, 31) ; Laborey (34)].

De même, dans le cas des bactéries lactiques, l'activité de K^+ dépend de la concentration de Na^+ et de celle de $NH4^+$ [Mac Leod et Snell (35)] (fig. 2.).

D'autre part, la *forme même* des courbes d'action d'un élément peut être modifiée si les concentrations d'autres aliments sont changées. Sur la figure 3, on voit comment la courbe d'action de Mg^{++} sur la croissance d'Aspergillus niger se déforme lorsque varie la concentration de l'ensemble des autres constituants du milieu. Les concentrations conduisant à 50 % de chacun des maxima accessibles sont très différentes (Lavollay et Laborey). Sur le milieu le plus pauvre en aliments organiques et minéraux, les besoins en Mg^{++} sont faibles (*). Ils sont d'autant plus importants que le

milieu est plus riche. De plus, une forte concentration des autres aliments exerce un effet dépressif sur les récoltes correspondant aux basses concentrations en Mg^{++}.

Mac Leod (28) a montré que la courbe d'action de Mg^{++} sur le développement de Streptococcus faecalis est déprimée par addition au milieu de culture de citrate d'ammonium, qui complexe le Mg^{++}.

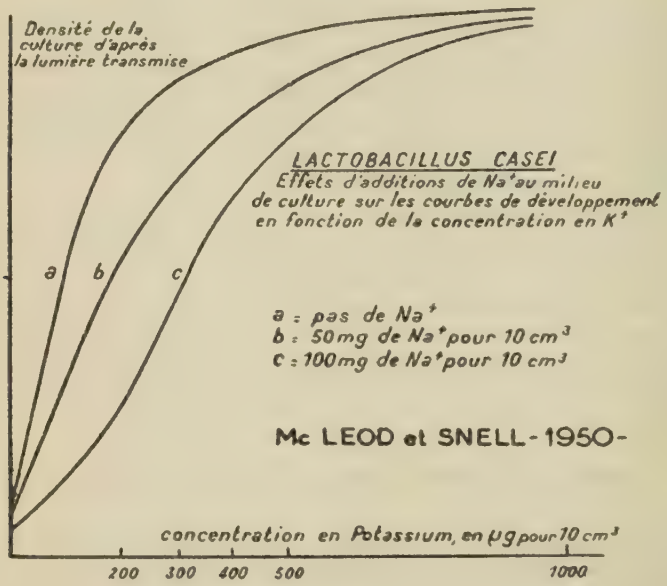


Fig. 2

Dans cet ordre de recherches, les travaux sur les oligo-éléments font encore défaut. Il reste à savoir si la généralisation est possible, comme il est probable ; ce qui signifierait que les besoins en un oligo-élément ne peuvent être chiffrés en mg par litre ou en p. p. m. (**) du milieu, mais que la concentration requise pour obtenir 50 % du maximum (ou 63 %) doit se trouver plus ou moins modifiée quand on passe d'un milieu de culture à un autre, même par

(*) La quantité de l'élément qui est présente à l'état d'impureté peut être suffisante pour assurer le maximum accessible dans un milieu pauvre ; dans ce cas la carence pourra se manifester après enrichissement du milieu en aliments organiques et minéraux.

(**) Abréviation courante de « parties de million ».

simple dilution ou concentration, et non pas de façon proportionnelle.

Les résultats obtenus par Lavollay et Laborey chez Aspergillus et par Mac Leod et Snell chez les bactéries lactiques montrent que l'activité d'un ion (Mg^{++} ou K^{+}) sur la croissance d'un microorganisme peut être modifiée suivant la concentration d'autres constituants du milieu. L'effet dépressif exercé par Na^{+} ou NH_4^{+} sur la courbe d'action de K^{+} est interprété par Mac Leod et

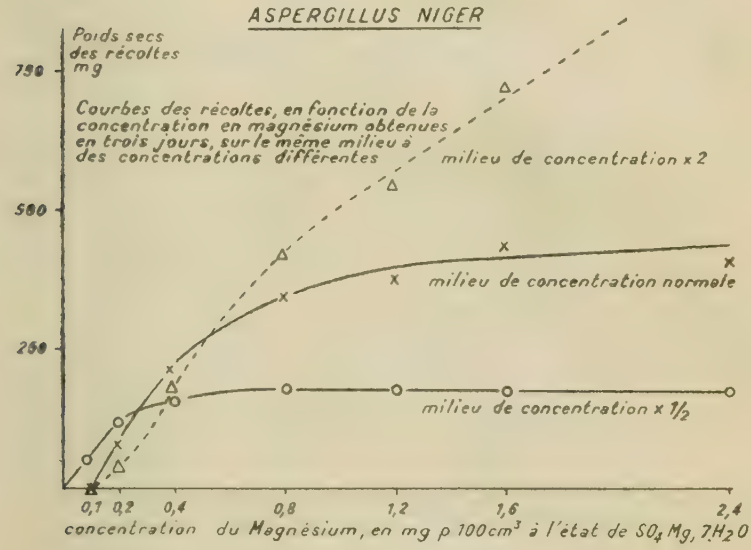


Fig. 3.

Snell (36) comme la manifestation d'un antagonisme ionique s'exerçant par concurrence entre les ions pour leur liaison avec des récepteurs communs. Suivant leur interprétation, Na^{+} ou NH_4^{+} peuvent être considérés comme des antimétabolites de K^{+}.

Des interactions entre Zn^{++} et Fe^{++} ont été mises en évidence depuis longtemps (Raulin, Javillier) chez Aspergillus niger ; Shu et Johnson (1948) (16) ont bien étudié dans la fermentation citrique, l'interaction de Fe^{++} et de Mn^{++} qui avait déjà été observée par Gabriel Bertrand dans la nutrition de cet organisme. Mais, d'une manière générale, les travaux sur les oligo-éléments sont encore très peu nombreux dans ce domaine.

Dans les milieux de culture des microorganismes, l'activité des ions, notamment celle des oligo-éléments métalliques, peut se trouver modifiée aussi par la présence de substances organiques qui complexent ces ions. Les anions tartrique et citrique, le glycérol et les sucres peuvent ainsi intervenir. Or les éléments ne paraissent actifs sur le développement que dans la mesure où ils sont *ionisés* et la présence d'un complexeur, qui ne laisse libre qu'une partie des ions, est équivalente à une restriction de la concentration de l'élé-

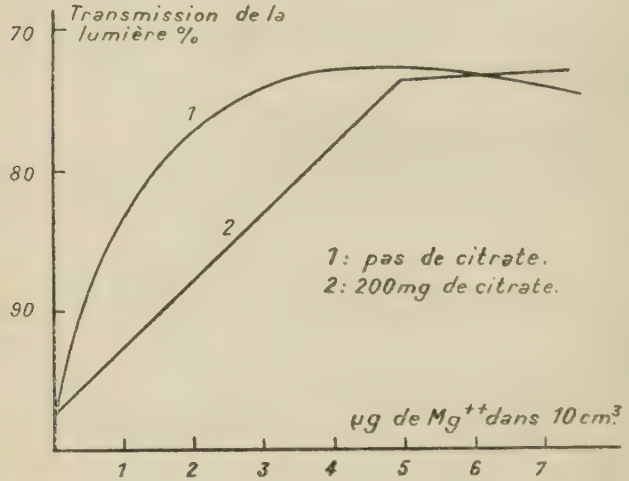


Fig. 4. — Réponse de Streptococcus faecalis au Mg++ en présence et en absence de citrate. [R. A. Mac Leod, 1951].

ment (*). C'est l'interprétation qui a été donnée, dès 1924-1925 par Uspenski et Uspenskaja (37) dans le cas de Volvox minor et de Volvox globator dont les besoins en fer sont augmentés par la présence de l'ion citrique ; puis par Hopkins et Wann (1927) (38) observant le même fait avec Chlorella. L'acide citrique diminue aussi l'activité de Mg^{++} et de Mn^{++} sur la croissance de Lactobacillus. Mac Leod a bien étudié le phénomène sur Streptococcus

(*) Le milieu de culture de Raulin renferme de l'acide tartrique. Il est possible, mais non démontré, que la présence de ce complexeur ait facilité la mise en évidence de l'utilité de Fe ++ et Zn ++. Avec les milieux de culture qui ne contenaient pas cet acide la recherche était probablement plus délicate. C'est dans cette différence de composition des milieux que réside peut-être, pour une large part, la cause des discussions de la fin du siècle dernier sur la signification et le rôle fondamental des oligo-éléments.

faecalis (1951). L'effet sur Mg^{++} a été confirmé par Lwoff et Ionesco (1948) (39) travaillant avec Moraxella lwoffii (mutant S).

Une intéressante application de la dissimulation de Mg^{++} et de Ca^{++} a été faite par Hutner (1948) (39) pour l'étude des besoins minéraux d'une diatomée. Remplaçant l'eau de mer par un milieu artificiel, il a utilisé le citrate de sodium pour empêcher la précipitation de Ca^{++} et de Mg^{++}. Les concentrations en Ca^{++} et en Mg^{++} conduisant à 50 % de la croissance maxima sont alors proportionnelle à la concentration du citrate. Une extrapolation graphique permet de déterminer les concentrations en Ca^{++} et en Mg^{++} qui correspondraient à l'absence de citrate (besoin « absolu »). Comme le dit l'auteur, les valeurs obtenues demandent à être vérifiées par l'emploi d'un autre complexeur.

D'après Hutner, l'apport de citrate au milieu de culture réalise, en ce qui concerne certaines matières minérales, des conditions analogues à celles qui sont obtenues pour l'acide p-aminobenzoïque par l'usage des sulfamides ; il pense que la méthode peut être utile pour la découverte de nouveaux oligo-éléments indispensables, s'il en reste à découvrir.

Pour Mac Leod et Snell, lorsqu'un élément apparenté à celui qu'on étudie est introduit dans le milieu [par exemple les ions Na^{+} vis-à-vis des ions K^{+}, ou les ions Mn^{++} par rapport aux ions Mg^{++} (Mac Leod)], l'antagonisme observé paraît bien résulter du fait que cet élément vient occuper dans les cellules, et sans profit pour elles, la place de l'élément essentiel (35).

La présence d'un complexeur, ou d'une quantité suffisante d'un ion antagoniste réalise des conditions de milieu qui peuvent faciliter ou compliquer les recherches par *augmentation artificielle* des *besoins*. La plus grande prudence s'impose cependant dans l'interprétation des résultats obtenus dans des conditions semblables ; les courbes d'action d'un ion essentiel peuvent être, en effet, complètement déformées par la présence d'un excès d'un autre ion (Lavollay et Laborey, loc. cit.) ou par la présence d'un complexeur (Mac Leod, loc. cit.).

De plus, si le besoin en un ion essentiel a été accru par l'introduction d'un complexeur ou d'un ion antagoniste, toute substance capable d'entrer en liaison avec le complexeur ou de se combiner avec l'ion antagoniste doit être capable d'agir sur le développement comme l'ion essentiel lui-même : les ions essentiels antérieurement bloqués étant alors *libérés* ou *redevenant actifs*, parce que leur antagoniste est déplacé. La spécifité disparaît alors. Ainsi la 8-hydroxyquinoléine complexe un certain nombre d'ions métalliques et

son action fongicide peut être supprimée par Zn^{++} [Zentmeyer (1944) (23)]. Mais cela ne veut pas dire que l'effet toxique de la drogue consiste spécifiquement en l'immobilisation de Zn^{++} (*).

A l'inverse des exemples précédents, on connaît des cas où la présence d'un ion non indispensable exerce une action d'épargne sur les besoins en un ion déterminé.

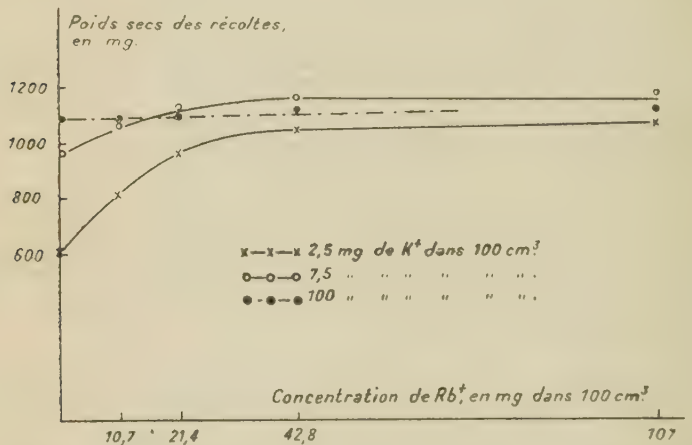


Fig 5. — Aspergillus niger, culture de trois jours à 34° C sur 50 cm³ de liquide Raulin-Javillier dans des ballons de 250 cm³. Effets du Rb + dans des milieux différant entre eux par leur teneur en K+ (Rb + sous forme de Rb+ Cl pur). [J. Lavollay et F. Laborey, non publié]. Les courbes représentant les poids secs des récoltes. Avec 2,5 mg. de K+ p. 100 cm³ il n'y eut pas de sporulation. Avec 100 mg de K +, tous les mycéliums étaient sporulés. Avec 7,5 mg de K+, la sporulation intervint avec 10,7, 21,4 et 42,8 mg de Rb+ (sporulation maxima à 21,4) ; le mycélium n'était pas sporulé avec 0 et avec 107 mg de Rb+.

Le Rb^+ ne peut pas remplacer complètement le K^+ dans la nutrition d'Aspergillus niger, le K^+ étant indispensable à la sporulation. La courbe d'action de Rb^+ sur le développement présente un maximum nettement inférieur au maximum de la courbe d'action de K^+ ; d'autre part les conidies ne se forment pas.

Sur un milieu ne renfermant que 7,5 mg. de K^+ pour 100 cm³, le développement d'Aspergillus est limité. Si l'on introduit du

(*) Chez les bactéries Gram — la toxicité de la 8-hydroxyquinoléine peut être supprimée, soit par Zn^{++}, soit par Fe^{++}, soit par Cu^{++} [Albert, Rubbo, Goldacre et Balfour (42).

Rb^+ en quantité croissante dans ce milieu qui renferme peu de K^+, on constate que le maximum de développement est pratiquement le même que sur un milieu renfermant suffisamment de K^+ et on observe une sporulation normale (fig. 5) (Lavollay et Laborey, résultats non publiés). Le Rb^+ se substitue donc au K^+ pour toutes ses fonctions non spécifiques et il suffit d'une très petite quantité de K^+ pour que ses fonctions spécifiques manifestées par la sporulation, soient remplies. Un excès de Rb^+ conduit dans ces conditions, à une inhibition de la sporulation, qui peut être interprétée comme l'effet de la concurrence entre Rb^+ et K^+.

Mac Leod et Snell (1950) (35) ont trouvé une action d'épargne de Rb^+ vis-à-vis de K^+ pour Leuconostoc mesenteroides et apparemment, une semblable action de Mg^{++} vis-à-vis de Mn^{++} pour Lactobacillus arabinosus. Il arrive même que K^+ puisse être remplacé complètement par Rb : c'est le cas pour Streptococcus faecalis [Mac Leod et Snell (1948) 41], mais la substitution complète paraît être un cas limite et rare. Le Cs^+ épargne les besoins en K^+ de Lactobacillus arabinosus. Les besoins en Mg^{++} de Streptoccocus faecalis sont diminués par Mn^{++} [Mac Leod, 1951 (28)].

Les besoins en Mn^{++} de Lactobacillus arabinosus sont diminué par Mg^{++}, Ca^{++} ou Sr^{++}.

Relativité du caractère de nécessité

Les recherches sur les oligo-éléments sont généralement orientées principalement vers la détermination de ceux qui sont *strictement indispensables*. Or, les faits rappelés plus haut montrent que d'autres éléments qui ne sont pas *nécessaires*, peuvent cependant être *utiles*. Dans les milieux naturels, où un grand nombre d'éléments sont présents, certains ions non indispensables peuvent remplir, en partie, certaines des fonctions des ions strictement indispensables et peuvent ainsi diminuer l'importance du « besoin », telle qu'elle est déterminée par des expériences en milieux purifiés. Mais il peut se faire aussi, dans les conditions naturelles, que des éléments non indispensables, mais présents, augmentent par compétition avec des ions indispensables, les besoins en ces derniers.

Comme le dit Hewitt (41) : « Les expériences faites en vue de voir si la carence en un élément essentiel peut être rectifiée en apportant simultanément plusieurs autres éléments ont été peu

(*) Pour les bactéries lactiques Mg^{++} est un oligo-élément. Il l'est également pour Escherichia coli [Young, Begg et Pentz (74)]. Concentration optima : 50 μg/100 cm^3, mais réponse détectable à 0,0005 μg ; la réponse détectable au Fe^{++}, dans les mêmes conditions, correspond à 0,05 μg

nombreuses. Un tel remplacement pourrait se produire si l'élément manquant activait plusieurs systèmes, dont chacun pourrait être activé par un autre métal qui serait différent pour chaque système, mais on n'a pas encore d'exemples de cette éventualité. »

Constatant que Mn^{++} peut être remplacé, au moins en partie, par Mg^{++} et par Ca^{++} pour la nutrition de Lactobacillus arabinosus, Mac Leod et Snell (1950) (35) écrivent de leur côté : « Il est clair... que le Mg^{++} et le Ca^{++}, s'ils sont présents, peuvent être utilisés par cet organisme pour certaines fonctions que peut aussi remplir le Mn^{++}. Il est sans signification de rechercher quel ion l'organisme « préfère » utiliser, puisque ceci va dépendre des concentrations relatives des différents ions dans son milieu nutritif... Ainsi ceux des ions minéraux qui sont les seuls essentiels pour la croissance d'un organisme dans des conditions nutritives minimales peuvent ne pas être les seuls (ou même les principaux) à être utilisés dans des buts métaboliques dans les conditions de nutrition pratique. Autrement dit, le fait qu'un ion minéral donné n'est pas essentiel pour la croissance dans des conditions bien déterminées ne peut pas écarter la possibilité qu'il puisse être utile dans le métabolisme ou qu'il puisse même devenir essentiel dans un ensemble de conditions différentes. »

Cette considération est très importante. Dans le cas, en effet, où un élément indispensable pourrait être remplacé par plusieurs autres — dont au moins un (X) serait le seul à pouvoir remplir une des fonctions essentielles — cet élément (X) deviendrait, en effet, *dans ces conditions*, un élément rigoureusement indispensable.

Rôle des oligo-éléments indispensables

Les oligo-éléments doivent leur nécessité au fait qu'ils ont des propriétés de catalyseurs biochimiques. L'étude des enzymes a permis de mieux comprendre leur rôle dans le métabolisme : ces éléments sont indispensables à la production d'enzymes ; ou bien ils sont les activateurs de systèmes enzymatiques ; ou, eux-mêmes, sont des co-enzymes. Ainsi les conceptions de Raulin, Gabriel Bertrand et Javillier se sont-elles vérifiées en se précisant.

Plusieurs excellentes revues ont été récemment consacrées à leur rôle. Il faut citer le grand travail de Foster (18), l'article de Schopfer (6), la revue de Hewitt (41), qui concerne les plantes chlorophylliennes et les microorganismes ; la revue de Perlman (43), etc...

Les acquisitions étant, dans ce domaine, nombreuses et très disparates, on se bornera à indiquer ici les grandes voies de la recherche et à citer quelques exemples.

Effets sur la composition chimique des microorganismes

Des variations observées dans la composition chimique des organismes qui ont été cultivés en présence de quantités variées d'un oligo-élément peuvent fournir des renseignements sur le rôle de cet élément. Gabriel Bertrand et Javillier avaient ainsi trouvé que le Zn^{++} augmente la teneur en cendres du mycélium d'Aspergillus niger. C'est par l'analyse également que le rôle de Zn^{++} dans la synthèse des glucides de cette moisissure a été établi. [Porges (44) ; Schulz (45) ; Kauffmann-Cosla et Brüll (46)].

La méthode analytique ne permet généralement pas de savoir si les variations observées résultent d'effets directs de l'oligo-élément étudié ou si elles sont la conséquence non spécifique de l'inanition qui résulte de la restriction de l'élément indispensable.

Chez Aspergillus niger, Nicholas (9) a trouvé que la carence en Zn^{++} conduit à une diminution des teneurs en acide nicotinique libre, en acide pantothénique, en riboflavine et en biotine. Au contraire la carence en Mn^{++} s'accompagne d'une élévation de la teneur en acide pantothénique.

Lorsque le Zn^{++} fait défaut, Aspergillus niger renferme des acides aminés libres : leucine, acide aminobutyrique, arginine, lysine, cystéine ; dans la carence en molybdène aucun acide aminé libre n'a été trouvé, sauf l'acide glumatique en traces ; quand le cuivre faisait défaut il y avait une élévation marquée des taux de tyrosine, de phénylalanine, de proline et d'éthanolamine.

Le cas de Co^{++} est intéressant. Sa nécessité pour A. niger n'a pas été démontrée. Nicholas a cherché si le mycélium renferme plus de vitamine B_{12} lorsque du Co^{++} est offert à la moisissure. Il y avait 10 fois plus de vitamine B_{12} produite en présence de 2 μg de Co pour 100 cm^3, que chez le témoin cultivé sur le milieu très purifié ; mais le développement de l'organisme n'en était pas modifié et l'on peut penser que B_{12} est « peut-être un sous-produit du métabolisme ».

Effets sur les caractères physiologiques et microorganismes

D'autres renseignements sont tirés de l'étude des activités physiologiques des microorganismes cultivés en présence de quantités variées de l'élément essentiel.

Chez Aspergillus niger, le *rendement économique* (Pfeffer) — rapport de la masse de mycélium sec à la masse de sucre dégradé — est diminué par la carence en Zn^{++} (*). Le métabolisme des

(*) Javillier, C. R., 1912, *155*, 190.

glucides est alors dévié vers la production d'acides organiques. Les travaux concernant les oligo-éléments en rapport avec les fermentations acides ont un intérêt industriel qui a motivé de nombreuses recherches. Une bonne revue de la question a été publiés par Perlman (43). Il faut citer aussi Tomlinson, Campbell et Trussel (47) ; Shu et Johnson (16).

Raveux (48) a trouvé que les carences en Fe^{++}, en Zn^{++} et en Mg^{++}, dans un milieu à 15 % de glucose (Czapek), conduisent toutes les trois à une production notable d'alcools et autres substances volatiles.

La production d'antibiotiques est une autre activité des microorganismes qui dépend des oligo-éléments présents dans le milieu de culture (Cf. Perlman, loc. cit.).

Une activité microbienne d'une importance considérable : la fixation de l'azote atmosphérique dépend, comme l'a découvert Bortels (49), de la présence de traces de molybdène. Cette découverte est amplement confirmée. Burk et ses collaborateurs (50) ont montré que le molybdène peut être remplacé, pour cette fonction, par le vanadium, chez Azotobacter chroococcum et Clostridium pasteurianum [Sur cette question de la fixation de l'azote, consulter aussi les publications de Mulder (32, 10)].

L'utilisation des nitrates par Aspergillus niger est sous la dépendance de traces de Mo dans le milieu (Steinberg, Mulder, etc.). Le dosage biologique de Mo à l'aide d'Aspergillus cultivé sur un milieu où l'azote est nitrique [Mulder (51) ; Nicholas et Fielding (52) ; Hewitt et Hallas (33)] est d'une très grande finesse. Dans leur très belle étude, Hewitt et Hallas peuvent détecter la présence de 0,00015 μg de Mo.

Certains pigments sont formés en quantités très différentes suivant la concentration des oligo-éléments. Le Fe^{++}, le Mn^{++}, le Zn^{++}, le Cu^{++} interviennent dans la coloration des conidies d'Aspergillus niger ; une interaction déjà signalée en 1912 par Gabriel Bertrand existe, à cet égard, entre Fe^{++} et Mn^{++}.

L'effet du cuivre sur la pigmentation des conidies — signalé par Javillier (*) a été étudié par Bortels (15), puis par Mulder (10), qui en a déduit une élégante méthode pour le dosage biologique du cuivre.

Un pigment jaune complexe, la chrysogénine, diffuse dans les milieux de culture de Penicillium chrysogenum et P. notatum ; sa

(*) Javillier, Bull. soc. Chim. Biol., 1914, *1*, 56 ; Bull. Sc. Pharmacol., 1914, *21*, 452.

quantité est liée à la teneur en Zn^{++} du milieu [Foster, Woodruff et Mac Daniel (53)].

Dans différents milieux de culture, lorsque la concentration du Mg^{++} est restreinte, mais cependant pas trop basse, plusieurs souches d'Aspergillus niger produisent de la riboflavine qui diffuse dans le milieu. Avec le milieu de Raulin, à l'acide tartrique, le maximum de riboflavine est obtenu à la concentration de 0,4 mg de Mg/100 cm^3. C'est la concentration en Mg^{++} qui donne environ 50 à 60 % du maximum en trois jours. Avec le milieu de Czapek au sultafe d'ammonium, le maximum de pigmentation par la flavine correspond à 0,2 mg de Mg/100 cm^3. Dans tous les cas, il y a une concentration en Mg^{++} optimale et une chute de la pigmentation au-dessous de cette concentration [Lavollay et Laborey (54)]. Le Fe^{++} joue aussi un rôle dans l'apparition du pigment flavinique (*).

Un autre exemple est constitué par la production de la pyocyanine par Pseudomonas aeruginosa. Burton, Campbell et Eagles (55) ont montré qu'elle dépend de la concentration en Fe^{++} du milieu ; le maximum de pyocyanine apparaît pour des teneurs en Fe^{++} comprises entre 5 et 50 p. p. m. de SO_4Fe, 7 H_2O.

Pour l'assimilation de l'ion glutamique, Gale (56) a montré que Bacillus subtilis réclame du Mn^{++} ; la carence en Mn^{++} a pour résultat une chute de la teneur en acide glutamique. Le Mg^{++} peut remplacer le Mn^{++} dans cette fonction, mais il en faut beaucoup plus.

Gabriel Bertrand avait affirmé (1912) que le Mn^{++} est essentiel à la sporulation chez Aspergillus niger, les concentrations requises étant plus élevées que pour le maximum de croissance. Ce fait est amplement confirmé. La nécessité de Mn^{++} pour la sporulation de plusieurs espèces du genre Bacillus a été récemment établie par Charney, Fisher et Hegarty (57) : la concentration requise est également plus forte que celle qui conduit à la croissance végétative maxima (Bacillus subtilis).

Pour la division cellulaire le Mg^{++} est indispensable. Les importants travaux de Webb (58) montrent que la carence en Mg^{++} conduit à des formes filamenteuses. Le Mn^{++} peut remplacer en partie le Mg^{++} pour cette fonction. D'autre part, les besoins en Mg^{++} des bactéries Gram + sont très supérieurs à ceux des bactéries Gram −. Cette dernière découverte est à rapprocher de celle

(*) La fluorescence des milieux de culture n'est pas un test spécifique ; la riboflavine doit être identifiée avec soin. Par exemple, sur milieux nitratés, il se forme un pigment jaune-vert fluorescent qui est un dérivé de l'anthraquinone.

de George, et Pandalai (59) établissant que la réaction Gram + est associée à la présence de ribonucléate de Mg dans les corps microbiens.

Suivant Rosenberg (60), le métabolisme de Clostridium saccharobutyricum exige la présence de bore, si le milieu ne renferme pas de mésoinositol, lorsque les cultures sont inhibées par l'ion malonique. L'auteur pense que le bore est un oligo-élément essentiel à la formation de l'inositol, lui-même métabolite essentiel.

D'autre part, il semble bien établi que cet élément active la fixation de l'azote par Azotobacter.

Effets sur les systèmes enzymatiques

Les indications les plus précises sur le rôle des oligo-éléments sont obtenues par l'étude des systèmes enzymatiques des microorganismes cultivés sur des milieux « complets » et, comparativement, sur des milieux carencés en un oligo-élément.

Un certain nombre de systèmes enzymatiques comprennent un métal dans leur constitution. La carence en certains oligo-éléments conduit ainsi à un défaut des enzymes dont ces éléments sont des constituants obligatoires. Ceux qui contiennent du Fe ne peuvent évidemment être édifiés que si le milieu apporte cet élément en concentration suffisante. La cytochrome-oxydase, les cytochromes, les peroxydases et la catalase sont dans ce cas. Les beaux travaux de Waring et Werkman (17, 61) ont établi que les concentrations en Fe^{++} requises pour la croissance de Pseudomonas aeruginosa, qui possède un système au cytochrome perfectionné, sont quatre fois plus importantes que celles qui sont requises par Aerobacter indologenes, dont le système au cytochrome est plus primitif. (Les besoins sont également faibles pour E. coli et Klebsiella pneumoniae qui ont un système au cytochrome incomplet ou primitif.) Cultivées dans des milieux carencés en fer, les bactéries ne contenaient plus que des traces de cytochrome, de catalase et de peroxydase. En outre, la déshydrogénase de l'acide formique, ainsi que l'enzyme qui scinde la molécule d'acide formique en CO_2 et H_2 avaient à peu près complètement disparu.

Depuis, Aubel, Rosenberg, Szulmajster (62) ont montré que, dans des milieux pauvres en Fe^{++} (30 μg pour 100 cm^3), Escherichia coli (anaérobie facultatif) se développe bien, alors que Clostridium saccharobutyricum (anaérobie strict) ne donne pas de culture. Pour rétablir la croissance de ce dernier il fallait opérer en atmosphère d'hydrogène activé.

D'après Pappenheimer Jr. (63), la vitesse de croissance du bacille diphtérique et la production de sa toxine sont faibles lors-

que la teneur en fer du milieu est très basse. Lorsque l'on augmente la concentration du Fe^{++}, la croissance et la production de toxine augmentent et passent par un maximum correspondant à 0,01 mg. de Fe^{++} pour 100 cm^3. Une porphyrine accompagne la toxine et lorsque la teneur en Fe^{++} du milieu est encore augmentée, la croissance du bacille est améliorée, mais la toxine et la porphyrine disparaissent à mesure que le Fe^{++} augmente. L'auteur pense que la toxine est probablement la fraction protéique d'un enzyme porphyrinique du bacille.

Il semble bien que des traces infimes de Co permettent à des bactéries lactiques, comme Lactobacillus lactis et Staphylococcus griseus, de synthétiser un facteur de croissance essentiel ou la vitamine B^{12} [Hendlin et Ruger (64)]. En tous cas, sous forme de vitamine B_{12}, le Co^{++} est nécessaire à des Flagellés comme Euglena gracilis [Hutner, Provasoli, Schatz, Haskins (65)] comme il est nécessaire, sous la même forme, à certains bacilles lactiques.

Sans participer à sa constitution, un oligo-élément peut être indispensable à la synthèse d'un système enzymatique. Javillier a montré, dès 1912 (C. R., 1912, 154, 383), que la *sucrase* est synthétisée en quantité restreinte lorsque Aspergillus niger est cultivé sur des milieux carencés en zinc. Elvehjem (66) a établi que le Cu^{++} est indispensable à la formation du cytochrome *a* de la levure ; la synthèse des cytochromes *b* et *c*, par contre, n'est pas sensible à la carence en Cu^{++}. Foster et Denison (67) ont trouvé que le Zn^{++} est nécessaire à la synthèse de la décarboxylase pyruvique chez Rhizopus nigricans ; le métal n'est cependant pas un constituant de cet enzyme.

Chez Neurospora, la carence en Zn^{++} restreint la synthèse des enzymes protéiques et, de ce fait, la synthèse des protides (68).

Plusieurs oligo-éléments métalliques sont des coenzymes ou des activateurs d'enzymes : en leur absence, la fraction organique de l'enzyme peut être synthétisée, mais elle manquera d'activité. L'activation des phosphatases par Mg^{++}[3] ou par Mn^{++} ; l'activation de l'arginase par Mn^{++}, etc., sont des faits bien connus. Cet aspect de la question des oligo-éléments a été bien exposé dans la revue de Hewitt (41) et dans l'ouvrage de Foster (18).

Chez Bacterium coli, le Mo active la déshydrogénase formique en présence de nitrates, mais pas en leur absence [Pinsent (69)]. Ce fait est de nature à expliquer l'intervention de Mo dans la réduction des nitrates.

Le fait que l'ion Mg^{++} active de nombreux enzymes présentant des groupements actifs — SH, explique l'importance de ce métal comme oligo-élément, notamment dans les processus de division cellulaire.

La déshydrogénase pyruvique de Bacillus coli est activée par Mn^{++} ou par Mg^{++} et, de façon moins efficace, par Co^{++} [Still (70)] ; d'après Kalnitsky et Werkman (71), la décarboxylase pyruvique de Escherichia coli est activée par Mn^{++} ou par Mg^{++}.

Dans de nombreux cas, plusieurs ions sont des activateurs du même enzyme. C'est à ce fait que peut être attribuée la possibilité, assez souvent vérifiée, de substituer, au moins en partie, un ion habituellement non indispensable à un ion nécessaire dans la nutrition des microorganismes. Aux exemples déjà cités il faut ajouter le cas intéressant du mutant S de la bactérie Moraxella Iwoffii, étudié par Lwoff et Ionesco. Des suspensions de bactéries réalisent la décarboxylation oxydative de l'acide malique en acide pyruvique à condition que des ions K^+ soient présents ; mais, pour cette fonction, K^+ peut être remplacé par Rb^+ ou par Cs^+. Les faibles concentrations de K^+ ou de Rb^+ sont équivalentes (22, 72).

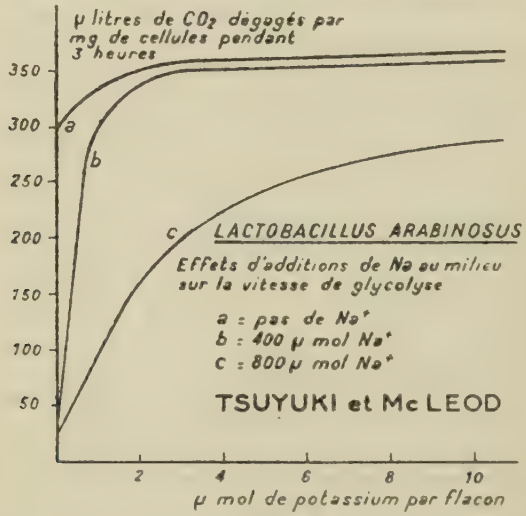


Fig. 6.

L'inhibition de croissance exercée par certains ions minéraux s'expliquerait, d'après Mac Leod et Snell, par le fait que ces ions inactifs viennent occuper dans un ou plusieurs systèmes enzymatiques, la place des ions minéraux actifs.

A l'appui de cette interprétation, il faut citer les expériences de Tsuyuki et Mac Leod (73), établissant que la glycolyse réalisée par des suspensions de Lactobacillus arabinosus réclame du K^+ et que les ions Na^+, NH_4^+, Cs^+ se comportent en *inhibiteurs* ; mais que l'action inhibitrice de ces ions peut être levée en ajoutant des quantité suffisantes de K^+.

BIBLIOGRAPHIE*

1. Pasteur (L.). — Ann. Chimie et Physique, 3e série, *58*, 382, 384, 393.
2. Raulin (J.). — C. R., 1863, *57*, 228 ; 1870, *70*, 634.
Ann. Sc. Nat., 5e série, Botanique, 11, 93-299 (Thèse Doctorat ès Sciences, Paris, 1870, rééditée en 1905 (Masson et Ce, Edit.).
3. Bertrand (G.). — C. R., 1912, *154*, 381 ; Bull. Soc. Chim., 1912, *11*, 495 ; Ann. Inst. Pasteur, 1912, *26*, 773 ; Bull. Sc. Pharm., 1912, *19*, 321.
4. Javillier (M.). — C. R., 1907, *145*, 1212 ; 1908, *146*, 365 ; 1912, *154*, 383 ; 1912, *155*, 190 ; 1912, *155*, 1551 ; 1913, *156*, 406 ; 1913, *157*, 1173 ; 1914, *158*, 140 ; 1914, *158*, 1216 ; Thèse Doctorat ès Sciences, Paris, 1908, etc...
5. Javillier (M.). — Bull. Soc. Chim. Biol., 1914, *1*, 55 ; Bull. Sc. Pharm. 1914, *21*, 452 ; Ann. des Fermentations, 1939, *5*, 11 p.
6. Schopfer (W. H.). — In Journée Raulin, Ann. Univ. Lyon, Fasc. spécial, nov., 1952.
7. Bertrand (D.). — C. R. 1941, *213*, 254 ; Bull. Soc. Chim. Biol., 1942, *23*, 467-71 ; Ann. Inst. Pasteur, 1942, *68*, 226-44.
8. Mulder (E. G.). — Arch. Mikrobiol., 1939, *10*, 72-86.
9. Nicholas (D. J. D.). — The Analyst, 1952, 77, 629-42.
10. Mulder (E. G.). — In Annual. Rev. Plant Physiol., 1950, *1*, 1 ; Plant and Soil, 1948, *1*, 94-119.
11. Hewitt (E. J.). — Sand and water culture methode used in the stidy of Plant Nutrition, Commonwealth Agricultural Bureaux, 1952.
12. Arnon (D. I.). — In trace Elements in Plant Physiology, Chronica Botanica Cy, 1950.
13. Shu (P.), Johnson (M. J.). — J. Bacter., 1947, *54*, 161-7.
14. Bertrand (G.). — Bull. Soc. Chim., 1912, 4e série, *11*, 400 et 494.
15. Bortels (H.). — Biochem. Z., 1927, *182*, 301-58.
16. Shu (P.), Johnson (M.). — J. Bact., 1948, *56*, 577-85.
17. Waring (W. S.), Werkman (C.). — Arch. Biochem., 1943, *1*, 303-10.
18. Foster (J. W.). — Chemical activities of fungi, N. Y., 1949.
19. Albert (A.), Gledhill (W. S.). — Biochem. J., 1947, *41*, 529-33.
20. Mac Leod (R. A.). — J. Biol. Chem., 1952, *197*, 751-61.
21. Mac Leod (R. A.), Snell (E. E.). — J. Biol. Chem., 1947, *170*, 351-64.
22. Lwoff (A.), Ionesco (H.). — Ann. Inst. Pasteur, 1948, *74*, 433.
23. Zentmeyer (G.). — Phytopathology, 1943, *33*, 1121 ; Science, 1944, *100*, 294.
24. Albert (A.). — Proc. Roy. Soc., B, 1948, *136*, 177.
25. Rubbo (S. D.), Albert (A.), Gibson (I. N.). — Brit. J. Ex. Path., 1950, *31*, 425.
26. Molisch (H.). — Die Pflanze in ihren Beziehungen zum Eisen, Jena 1892.
27. Molliard (M.). — C. R., 1929, *189*, 417.
28. Mac Leod (R. A.). — J. Bact., 1951, *62*, 337-45.
29. Lavollay (J.), Laborey (F.). — C. R., 1937, *204*, 1686 ; 1939, *208*, 1357.
30. Lavollay (J.). — C. R. Ac. Agric., 1942, Séance du 18 mars.
31. Lavollay (J.). — In Trace Elements in Plant Physiology, Chronica Botanica Cy, 1950.
32. Mulder (E. G.). — Plant and Soil, 1948, *1*, p. 99.
33. Hewitt (E. J.), Hallas. — Plant and Soil, 1951, *3*, p. 378.
34. Laborey (F.). — Thèse Doct. Sci., Paris 1942.
35. Mac Leod (R. A.), Snell (E. E.). — Ann. N. Y. Ac. Sci., 1950, *52*, 1249-59.

(*) Cette bibliographie a été arrêtée en juillet 1953.

36. Mac Leod (R. A.), Snell (E. E.). — J. Bact., 1950, *59*, 783-92.
37. Uspenski (E. E.). — M. S. S. R. Trans. Inst. Fertilizers, n° 23, Moscow, 1924. Upenski (E. E.), Uspenkaja (W. J.). — Z. Bot., 1925, *17*, 273-308.
38. Hopkins (E. F.), Wann (F. B.). — Botanical Gaz., 1927, *84*, 407-27.
39. Hunter (S. H.). — Trans. N. Y. Ac. Sc., 1948, Ser. 11. Vol. *10*, 136-41.
40. Zentmeyer (G. A.). — Science, 1944, *100*, 294-95.
41. Hewitt (E. J.). — Ann. Rev. Plant. Physiology, 1951.
42. Albert (A.), Rubbo (S. D.), Goldacre (R. J.) et Balfour (B. G.). — Brit. J. Exptl. Path., 1947, *28*, 70-87.
43. Perlman (D.). — The Botanic Rev., 1949, *15*, 195-220.
44. Porges (N.). — Botan. Gaz., 1932, *94*, 197-207.
45. Schulz (G.). — Planta, 1937, *27*, 196-218.
46. Kauffmann-Cosla (D.), Brüll (M.). — Bull. Soc. Chim. Biol., 1935, *17*, 1828-35.
47. Tomlinson (N.), Campbell (J. J. R.), Trussell (P. C.). — J. Bact., 1950. *59*, 17-27 ; ibid, 1950, *61*, 17-25.
48. Raveux (R.). — C. R., 1950, *231*, 1006-8.
49. Bortels (H.). — Arch. Mikrobiol., 1930, *1*, 333-42.
50. Horner (C. K.), Burk (D.), Allison (F. E.), Sherman (F. S.). — J. Agric. Sc., 1942, *65*, 173.
51. Mulder (E. G.). — Anal. Chim. Acta, 1948, *2*, 793.
52. Nicholas (D. J. D.), Fielding (A. H.). — Ann. Rep. Long Ashton Res. Sta., 1948, 126 et Nature, 1950, *166*, 342.
53. Foster (J. W.), Woodruff (H. B.), Mc Daniel (L. E.). — J. Bacter., 1943, *46*, 421-33.
54. Lavollay (J.), Laborey (F.). — C. R., 1937, *205*, 179 ; ibid, 1938, *206*, 1055 ; ibid, 1939, *208*, 1056 ; Ann. des Fermentations, 1941, *6*, 129-42.
55. Burton (M. O.), Campbell (J. J. R.), Eagles (B. A.). — Canad. J. of Res., 1948, C, *26*, 15-22.
56. Gale (E. F.). — J. Gen. Microbiol., 1949, *3*, 369.
57. Charney (J.), Fisher (W. P.), Hegarty (C. P.). — J. Bact., 1951, *62*, 145-8.
58. Webb (M.). — J. Gen. Microb., 1948, *2*, 275 ; 1949, *3*, 410 ; 1949, *3*, 418 ; 1951, *5*, 480-4 ; 1951, *5*, 496-501.
59. George (M.), Pandalai (R. M.). — Brit. Med. J., 1948, *1*, 1028-29.
60. Rosenberg (A. J.). — C. R., 1946, *222*, 1310 ; C. R. Soc. Biol., 1948, *142*, 443.
61. Waring (W. S.), Werkman (C. H.). — Arch. of Biochem., 1944, *4*, 75-87.
62. Aubel (E.), Rosenberg (A. J.), Szulmajster (J.). — C. R., 1946, 222, 1141.
63. Pappenheimer (Jr) (A. M.). — J. Biol. Chem., 1937, *120*, 543 ; 1938, *125*, 201 ; 1947, *167*, 251 et 701.
64. Hendlin (D.), Ruger (M. L.). — Science, 1950, *111*, 541.
65. Hutner (S. H.), Provasoli (L.), Schatz (A.), Haskins (C. P.). — Proc. Am. Philos. Soc., 1950, *94*, 152-70.
66. Elvehjem (C. A.). — J. Biol. Chem., 1931, *90*, 111.
67. Foster (J. W.), Denison (F. W.). — Nature, 1950, *166*, 833.
68. Nason (A.), Kaplan (N. O.), Colowick (S. P.). — J. Biol. Chem., 1951, *188*, 397-406.
69. Pinsent (J.). — J. Gen. Microbiol., 1949, *3*, Proc. XII.
70. Still. — Biochem. J., 1941, *35*, 380.
71. Kalnitsky (G.), Werkman (C. H.). — Arch. of Biochem., 1943, *2*, 113.
72. Lwoff (A.), Ionesco (H.). — C. R., 1947, *225*, 77-79.
73. Tsuyuki (H.), Mac Leod (R. A.). — J. Biol. Chem., 1951, *190*, 711-18.
74. Young (E. G.), Begg (R. W.), Pentz (E. I.). — Arch. of Biochem., 1944, *5*, 121-36.

LES LIVRES

Georges BRESSE. — Morphologie et Physiologie animales. — Larousse, Ed., un vol. 16 × 25 cm., 854 pp., Paris 1953.

C'est une grosse lacune que les Editions Larousse sont venues combler en publiant le gros Traité de Georges Bresse, dans leur collection scientifique, aux côtés de la **Biologie et Paléontologie** du Pr. Léon Bertin, des ouvrages techniques de Marcel Boll, ou de ceux de MM. Blanc, Lefort, Nahmias (sur l'aviation, les turbines à gaz, les réacteurs, l'énergie nucléaire, la radio, le radar et la télévision, l'électricité, etc.). Car il manquait, entre les « manuels » d'enseignement secondaire (dont le **Bresse et Schlegel**, chez Baillère, est l'un des meilleurs) — et les gros « Traités » de médecine, de l'enseignement supérieur, un volume intermédiaire qui aurait été réservé aux étudiants des classes supérieures de l'Enseignement Secondaire, aux élèves des classes d'après le Baccalauréat. M. Georges Bresse (actuellement Chef du Service national de muséologie au Muséum d'Histoire naturelle après avoir été longtemps Professeur agrégé en classe de Préparation à l'Institut National Agronomique au Lycée Henri IV), a écrit ce Traité de Morphologie et de Physiologie animales à l'usage des classes préparatoires à l'Institut National Agronomique, aux Ecoles Nationales d'Agriculture, à l'Ecole Vétérinaire d'Alfort, comme aux Ecoles Normales Supérieures (sections scientifiques).

Mais à vrai dire, l'auteur nous avertit judicieusement : « j'ai écrit cet ouvrage à l'usage de tous les débutants en sciences naturelles, possédant déjà un petit bagage, ou de toute personne ayant une certaine culture et désirant s'instruire dans cette discipline... » En fait, nous recommandons très spécialement aux lecteurs de la **Revue Générale des Sciences** non spécialisés dans la Biologie, ce Traité si clairement rédigé, si élégamment présenté sous couverture reliée et dans une typographie très heureuse, à la composition irréprochable, aux illustrations nombreuses et bien venues, aux **schémas et aux index si précis que l'on ne se sent nulle part dépaysé dans** ce terrain si broussailleux de la Morphologie et de la Physiologie animales. C'est une belle réussite, et qui va beaucoup plus loin que ne le laisserait penser le titre, ou la préface trop modeste de son auteur.

D. H.

CAVRO (E.). — Catalogue des Hyménoptères du département du Nord et régions limitrophes. III. Térébrants. Paris, P. Lechevalier, **édit.**, 1954. Un vol., 134 p. 800 francs.

Venant après un volume (1950) consacré aux Aculéates, et un autre (1951) consacré aux Tenthrédoïdes, cette troisième partie du Catalogue des Hyménoptères du département du Nord concerne un vaste ensemble de Familles groupées sous le nom de « Térébrants ». L'étude systématique en est particulièrement ardue, étant donnés notamment l'absence quasi totale d'ouvrages de détermination et le petit nombre de spécialistes de ces groupes.

Il faut donc savoir gré à E. Cavro d'avoir su vaincre ces difficultés, et d'avoir obtenu les déterminations de nombreuses espèces, qu'il a pour la plupart récoltées lui-même.

Son catalogue énumère pour la région considérée 148 espèces et variétés pour les **Cynipoïdea**, 951 pour les **Ichneumonoïdea** et 92 pour les **Proctotrupoïdea**.

La liste des espèces est accompagnée de nombreuses données géologiques, et de quelques remarques systématiques qui ajoutent encore à la valeur de ce Catalogue régional, dont l'intérêt n'est plus à démontrer.

J. CARAYON.

P. CESARI. — La logique et la science. — Un vol. 14 × 22, de 170 p., dans la collection : « Les Heures Scientifiques ». Paris, Dunod, 1955. Prix :

Livre riche, s'occupant des rapports entre la connaissance scientifique et la logique. Ce souci orienté vers l'épistémologie amène l'auteur à examiner les fondements de la certitude et ainsi, le sens profond de la recherche scientifique. Ceci l'amène à confronter les points de vue de divers philosophes et notamment celui de Husserl. En ayant montré les points faibles, il conclut que la solidarité de la connaissance et de l'expérience exclut tout **a priori** dans la science, en dehors des catégories logiques de nécessité et de probabilité entre lesquelles la connaissance oscille, sans qu'on puisse maintenir une structure définitive de ce qui est physique.

G. BOULIGAND.

CONGER (P.). — A new genus and species of plankton Diatom from the Florida Srtaits. — (Un nouveau genre et espèce de Diatomée planctonique du détroit de Floride). **Smithsonian miscellaneous collections.** Vol. 122, n° 14. Washington, 15 juillet 1954, 8 p., 4 pl.

Description détaillée, et accompagnée de nombreuses figures, d'une diatomée marine : **Thalassiophysa rhipidis** n. gen., n. sp., dont les affinités sont incertaines.

J. CARAYON.

M. DENIS-PAPIN. — Electrotechnique générale ; aide-mémoire Dunod, 4e édition, Dunod, Paris, 1955.

Cette nouvelle édition d'un ouvrage qui a rendu d'utiles services aux techniciens ne diffère pas sensiblement des précédentes ; elle renferme cependant des paragraphes nouveaux traitant des systèmes d'unités.

M. PARODI.

M. DÉRIBÉRÉ. — La couleur dans les activités humaines. — Un vol. relié 240 pages, Dunod, édit., 1955. Prix : 1.980 francs.

La couleur exerce à notre insu une influence sur nos activités, les techniciens et les chercheurs ont tenté de déterminer avec le plus d'exactitude possible les rapports qui existent entre la vision d'une certaine couleur et les réactions qu'elle engendre sur nous. C'est une sorte d'exposé des techniques et des applications issues de ces recherches que nous présente M. Déribéré.

Puisque la couleur est fonction de la lumière éclairant l'objet, l'auteur étudie succintement les sources de lumière artificielle utilisées. De nombreux tableaux nous présentent les changements subis par les couleurs avec les sources lumineuses employées, ce qui est d'un grand intérêt pour les décorateurs et les éclairagistes.

Un chapitre est consacré à la physiologie, un autre à la psychologie des couleurs : (traitement de certaines maladies par la lumière colorée, telles que rougeole, varicelle et surtout maladies mentales).

Les résultats qui auraient été obtenus au cours de traitements, d'ailleurs susceptibles d'intéresser le lecteur encore peu familiarisé avec ces questions paraissent vraiment surprenants.

La plus grande partie du livre est réservée aux applications pratiques de la couleur dans les usines, les bureaux, les magasins, la maison, l'école, le restaurant, les hôpitaux, etc..., en résumé, partout où il s'agit de créer un climat psychologique, on tend à employer de plus en plus les couleurs fonctionnelles.

Un appendice contient une liste des organismes et laboratoires s'intéressant spécialement à la couleur tant en France qu'à l'étranger, ainsi qu'une liste des normalisations françaises et étrangères sur la couleur.

Cet ouvrage, accessible à tous et d'une très belle présentation, est d'une lecture claire et pleine d'intérêt.

J. DARFEUIL.

Dépôt légal 2e trimestre 1955 : n° 5608. Le Gérant : R. CONSTANS.
Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon. — 5154 - 4-55.